



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

UC-NRLF



8 3 959 066

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received

July

. ~~189~~ 1900

Accession No. 80128. Class No.





Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington-
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,
L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-
Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London, A. WERNER-
Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich

und

F. W. Küster
in Clausthal.

Zwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1899.

621
Z37
V.25

CHEMISTRY
LIBRARY

80128

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. März 1899.

	Seite
WALTHER HEMPEL und W. SCHEFFLER, Über eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen. Mit 4 Figuren im Text	1
A. PICCINI, Über den Mangancäsiumalaun	12
W. HERZ, Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats	16
A. SABANEJEFF, Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure	21
R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN, Über Fluorjodate	30
— — Über Fluormanganite	40
— — Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bzw. Kaliumbismutat	46

Heft 2.

Ausgegeben am 1. April 1899.

CHRISTIAN DEICHLER, Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismut-superoxyde	81
F. A. GCOCH und MARTHA AUSTIN, Die Zusammensetzung des Ammonium-magnesiumphosphats der Analyse	121

Heft 3.

Ausgegeben am 25. April 1899.

J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption. IV. Abhandlung. Mit 3 Figuren im Text	185
LOUIS CLEVELAND JONES, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure	212
JOHN T. NORTON jr., Der Einfluss der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure	221
M. VÈZES, Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrom	230
O. N. HEIDENREICH, Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen	233

	Seite
M. C. HARDING, Das Verhältniss einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds	235
R. DIETZ, Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums. Mit 2 Figuren im Text	240

Heft 4.

Ausgegeben am 17. Mai 1899.

ARTHUR ROSENHEIM, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. III. Mitteilung. Experimentell bearbeitet von H. LINEAU, K. BIERBRAUER und M. PLATSCH	281
HERMANN S. SCHULTZE, Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. Mit 1 Figur im Text	323
— Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink. Mit 1 Figur im Text	333
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, Übernio- und Übertantalsäure und ihre Salze	340
THEODORE WILLIAM RICHARDS und ALLERTON SEWARD CUSHMAN, Revision des Atomgewichtes von Nickel. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid. Mit 2 Figuren im Text	352

Heft 5.

Ausgegeben am 31. Mai 1899.

ROBERT FUNK, Über die Löslichkeit einiger Metallnitate. Mit 1 Figur im Text	393
VICTOR HOEPER, Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases. Mit 4 Figuren im Text	419
L. MARINO, Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins	452
R. AREGG und G. BODLÄNDER, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik	453

Referate.

Referate	50, 137, 179, 264, 276, 377
--------------------	-----------------------------

Bücherschau	73, 280, 391
-----------------------	--------------



Über eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen.

Von

WALTHER HEMPEL und W. SCHEFFLER.

Mit 4 Figuren im Text.

Obgleich eine große Anzahl von Chemikern sich mit der Bestimmung des Fluors beschäftigt haben, findet sich doch keine Methode in der Litteratur beschrieben, die eine genaue Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure und Kieselsäure gestattet. Da aber die natürlichen Fluorite sehr häufig mit Karbonaten und Silikaten angetroffen werden und auch bei der Ermittlung des Fluorgehaltes von Teilen von Pflanzen und Tieren diese beiden Bestandteile immer in Frage kommen, so ist gerade für eine derartige Methode ein besonderes Bedürfnis vorhanden. Versucht man die Kohlensäure mittels verdünnter Essigsäure aus den zu untersuchenden Körpern zu entfernen, so findet man, daß man entweder einen geringen Verlust an Fluor erleidet, oder daß es nicht gelingt, die Kohlensäure vollständig zu entfernen. Es ist das der Grund, warum sich so außerordentlich widersprechende Angaben über Fluorgehalt der Knochen und Zähne finden. Nach den in der Litteratur vorliegenden Angaben erschien es möglich, daß die einerseits von FRESSENIUS und andererseits von TAMANN ausgearbeiteten Methode, die Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure vornehmen zu können.

Nach FRESSENIUS werden die Fluorite in einem Glaskolben mit Kieselsäure und Schwefelsäure bei einer Endtemperatur von 150° zersetzt, das gebildete Fluorsilicium durch Überleiten von Luft, welche vorher mit Schwefelsäure, Natronkalk und Chlorcalcium von jeder Spur Kohlensäure und Wasser befreit worden ist, in U-förmige Röhren getrieben, die einerseits mit Wasser befeuchtete

Bimsteinstücke, andererseits Natronkalk und Chlorcalcium enthalten, nachdem es vorher ein leeres U-förmiges Glasrohr und eine Röhre mit Chlorcalcium mit entwässertem Kupfervitriol überzogenen Bimsteinstücke passiert hat. Die letzteren Röhren sollen verhindern, daß Schwefelsäure oder Salzsäure in das mit Wasser gefüllte Rohr gelangt. Das Fluorsilicium wird durch die mit Gewichtszunahme der mit Wasser und Bimsteinstücke und der mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten Röhren ermittelt. Die Methode ist bei Gegenwart von Kohlensäure natürlich nicht anwendbar, weil das Wasser und der Natronkalk Kohlensäure absorbieren.

TAMANN wendet den gleichen Apparat an, nur fängt er das Fluorsilicium in Wasser auf, welches sich über Quecksilber befindet, wodurch die Verstopfung der Zuleitungsröhre mit Kieselsäurehydrat vermieden wird. Die dabei gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Kieselfluorbaryum gefällt und gewogen. Es schien die Möglichkeit vorhanden, daß man mit der kombinierten Methode von FRESSENIUS und TAMANN auch bei Gegenwart von Kohlensäure Fluor würde bestimmen können.

Da es besondere Wichtigkeit haben würde, die Methode für Substanzen anwenden zu können, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Knochenasche haben, so haben wir uns eine Versuchsmischung hergestellt, welche in Bezug auf die Zusammensetzung ihrer Hauptbestandtheile nicht zu sehr verschieden war von der Zahn- und Knochenasche. Die Substanz enthielt:

90 % phosphorsauren Kalk;
5 % kohlsauren Kalk;
1 % Kryolith.

Da die Phosphorsäure des Handels leicht durch Fluorwasserstoff verunreinigt sein kann, so stellte man dieselbe durch Oxydation von Phosphor mit reiner Salpetersäure her. Das Gemisch der Säuren wurde mit der genau äquivalenten Menge Kalk versetzt, eingedampft und geglüht.

Unter Einhaltung aller Vorsichtsmafsregeln, die von FRESSENIUS und TAMANN angegeben worden sind, wurden die Analysen ausgeführt.

6.0181 g der Mischung, welche 0.0316 g Fluor enthielt, ergaben 0.013 g Fluor.

6.111 g, mit einem Fluorgehalt von 0.0321 g, ergaben 0.011 g Fluor.

Die Methode giebt demnach zu niedrige Zahlen, was sich aus der Löslichkeit des Kieselfluorbaryums zur Genüge erklärt.

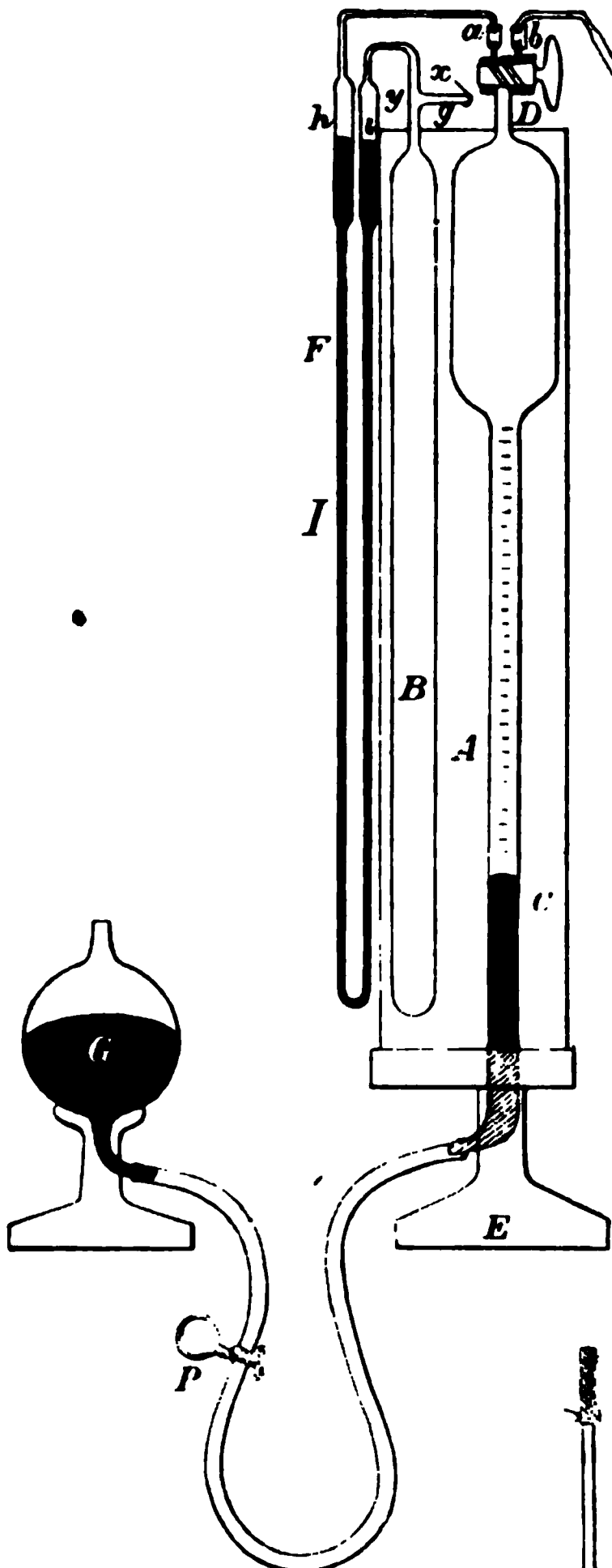


Fig. 1.

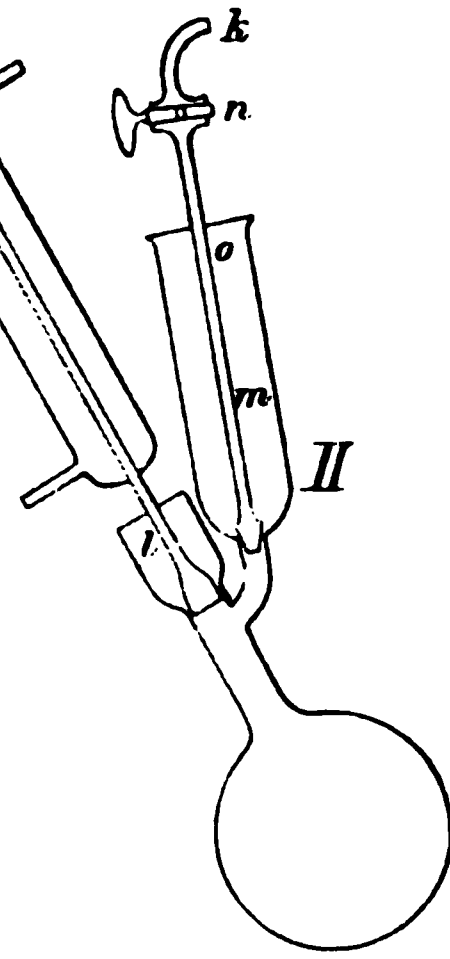


Fig. 2.

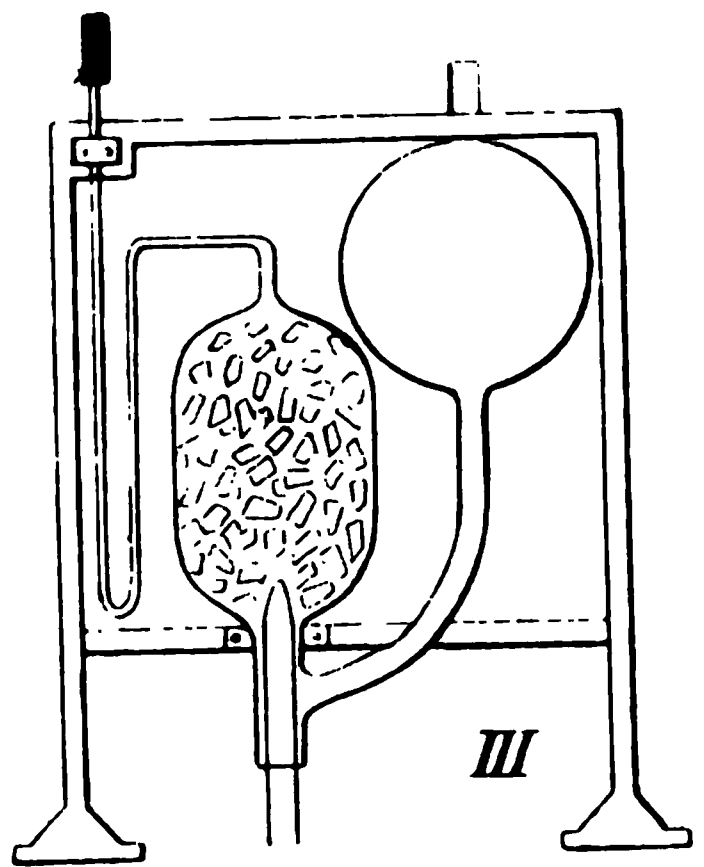


Fig. 3.

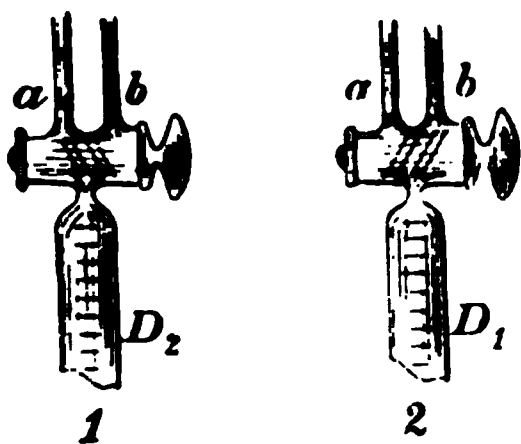
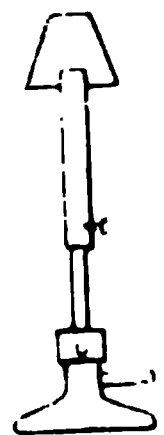


Fig. 4.



Nachdem wir eine große Zahl von Versuchen vergeblich gemacht hatten, ohne zum Ziel zu kommen, ist es uns schließlich gelungen, auf rein volumetrischem Wege eine Trennung des Fluors von der Kohlensäure zu erreichen.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man das Fluor als Fluorsilicium nebst der Kohlensäure in einem passenden Apparat entwickelt und in einer Bürette auffängt, hierauf mittels Wassers, das Fluorsilicium absorbiert und zersetzt, wobei eine geringe Quantität von Kohlensäure mit von dem Wasser aufgenommen wird, dann die Kohlensäure mittels einer mit Kalilauge gefüllten Gaspipette aus dem Gasrest vollständig entfernt und hierauf den dann verbliebenen Gasrest nochmals über das Wasser führt, in welchem das Fluorsilicium aufgefangen wurde, wobei das Wasser die mechanisch absorbierte Kohlensäure wieder an den Gasrest abgibt. Durch nochmaliges Einführen in die mit Kalilauge gefüllte Gaspipette bestimmt man dann die geringe Menge Kohlensäure, welche mit dem Fluorsilicium zusammen absorbiert worden war und zieht deren Betrag von der bei der ersten Messung gefundenen Menge des Fluorsiliciums ab.

Auf diese Weise wird es möglich, ganz scharfe Bestimmungen des Fluors neben Kohlensäure auszuführen.

Zur Entwicklung des Fluorsiliciums verwendet man zweckmäßig den von WALTHER HEMPEL¹ angegebenen Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen.

Der Apparat besteht aus der Gasbürette I, dem Auflösungskolben II und den Gaspipetten III und IV.

Die Gasbürette ist so eingerichtet, daß bei der Handhabung des Apparates sich alle Volumen selbstthätig auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduzieren. Die Messungen werden über Quecksilber ausgeführt.

Die Bürette besteht aus dem Meßrohr *A*, dem Korrektionsrohr *B* und dem Manometerrohr *F*. Bürette und Korrektionsrohr stecken in dem weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr *C* und werden von dem starken, eisernen Fuß *E* getragen.

Die Bürette *A* faßt ca. 150 ccm, der obere Teil derselben ist wesentlich erweitert; der untere ist in Kubikcentimeter und Zehntelkubikcentimeter getheilt. Bei *D* ist dieselbe durch einen GREINER-

¹ WALTHER HEMPEL: „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses 1893“, S. 460.

FRIEDRICH'schen doppelt gebohrten Glashahn geschlossen. Dieser Glashahn gestattet (Fig. 2) je nach Bedürfnis das Innere des Mefsrohrs mit den Ansatzkapillen *a* oder *b* in Verbindung zu bringen.

Das Korrektionsrohr *B* bildet mit dem Manometerrohr *F* ein Stück; es ist ein einfaches, unten zugeschmolzenes Glasrohr und hat bei *g* eine Ansatzkapillare.

Das Manometerrohr ist eine U-förmige Glasröhre, welche bei *h* und *i* sich etwas erweitert. Mittels der Kapillare *a* ist es durch ein Gummistück mit dem Mefsrohr verbunden. Um den Apparat für den Gebrauch herzurichten, saugt man durch die Kapillare etwas höchst konzentrierter Schwefelsäure in das Korrektionsrohr *B*. Man füllt ferner die Niveaueugel *G* mit Quecksilber und treibt durch Heben derselben, nachdem man den Glashahn in Stellung 1 (Fig. 2) gebracht hat, so viel Quecksilber in das Manometerrohr, daß dasselbe den Raum zwischen den beiden Marken bei *h* und *i* anfüllt. Hierauf saugt man, nachdem man den Glashahn in Stellung 2 gebracht hat, 0.2—0.3 Kubikcentimeter konzentrierte Schwefelsäure in die Bürette. Zur Normierung des Apparates muß zunächst der Inhalt des Manometerrohres von *h* bis *a* ermittelt werden. Es geschieht das, indem man das in dem Manometer befindliche Quecksilber bis nach *a* saugt, dann den Hahn *D* schließt und hierauf, nachdem der Hahn *D* in Stellung 2 (Fig. 2) gebracht ist, ein beliebig großer Luftvolumen in die Bürette bringt. Man liest dann bei offenem Hahn (also unter dem gerade herrschenden Druck der Atmosphäre) die Größe des Volumens an der Skala der Bürette ab. Hierauf dreht man den Hahn *D* so, daß die Bürette mit dem Manometerrohr kommuniziert und treibt so viel von der eingeschlossenen Luft in das Manometerrohr über, bis das Quecksilber an den Marken *h* und *i* auf beiden Seiten gleich hoch steht. Die Differenz einer zweiten Ablesung (vorausgesetzt, daß die seitlich angeschmolzene Kapillare *g* offen ist) mit der ersten Ablesung, ergibt dann die Größe des Raumes von *h* bis *a* im Manometerrohr. Um den Apparat so einzurichten, daß die Beobachtungen an der Skala des Mefsrohres *A* Volumen von 0° und 760 mm Druck entsprechen, befestigt man bei *g* einen dünnen Gummischlauch mit Quetschhahn mittels einer Drahtligatur. Das Gas wird im Manometerrohr bis *a* zurückgesaugt und der ganze Apparat bei offenem Hahn, in einem nach Norden gelegenen Raume, in welchem keine schnellen Temperaturwechsel stattfinden, in der Nähe eines Thermometers und Barometers für zwei Stunden hingestellt.

Sobald man die Überzeugung erlangt hat, daß ein ganz vollständiger Temperatúrausgleich aller Teile des Apparates stattgefunden hat, liest man zunächst ganz genau die Größen des Gasvolumens, der Temperatur und des Barometerstandes an den vorhandenen Instrumenten ab und schließt den Hahn *D*.

Hierauf berechnet man, wie groß das vorhandene Gasvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand sein würde. Z. B.:

das Gasvolumen betrug . . . 110 ccm
 der Barometerbestand betrug . . 753.3 mm
 die Temperatur „ . . 8.0° C.

Die Größe des Raumes von *h* bis *i* im Manometerrohre sei vorher zu 1.8 ccm ermittelt.

Ist *b* der beobachtete Barometerstand, *t* die Temperatur und *v* das beobachtete Volumen, so berechnet sich das gesuchte Volumen V_0 nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

Im obigen Beispiel ist es 105.6 ccm.

Da nun bei der Messung mit dem Korrektionsrohr das Gas den Raum von *h* bis *i* ausfüllt, so muß man noch die Größe desselben, das ist 1.8 ccm, davon abziehen: $105.6 - 1.8 = 103.8$ ccm.

Um nun das Korrektionsrohr zu normieren, stellt man den Hahn *D* so, daß das Meßrohr mit dem Manometerrohr kommuniziert und drückt dann das abgemessene Gasvolumen auf die für 0° und 760 mm berechnete Größe zusammen. Selbstverständlich kommt dadurch das Quecksilber im Manometerrohr aus der Gleichgewichtslage. Man bläst nun durch den bei *g* angesteckten Gummischlauch so viel Luft in das Korrektionsrohr ein, bis das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht steht und klemmt dann den bei *g* aufgesetzten Gummischlauch mit einem starken Quetschhahn direkt vor der Kapillaren *g* zu. Da ein Gummischlauch für längere Zeit keine Garantie vollständiger Dichtigkeit bieten würde, so handelt es sich jetzt noch darum, die Kapillare *g* zuzuschmelzen. Dies ist wegen des höheren Druckes, welcher im Innern herrscht, nicht ohne weiteres möglich; es gelingt jedoch leicht, wenn man die Gummi-Verbindung des Manometerrohres mit der Bürette bei *a* löst, hierauf das Korrektionsrohr *B* in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stellt und es so lange darin läßt, bis das Quecksilber im Manometerrohr anzeigt, daß im Innern des Korrektionsrohrs ein geringerer Druck ist als in der äußeren Atmosphäre. Man kann dann das

Rohr g bei x (in der Zeichnung ist das Rohr g im abgeschmolzenen Zustande dargestellt) mit einem Bunsenbrenner erwärmen und durch Abziehen des erweichten Glases verschließen. Sollte die Erhitzungsstelle sehr nahe an der Stelle g liegen, wo das Kapillarrohr eingeschmolzen ist, so daß man befürchten muß, das Rohr könnte an der Einschmelzstelle zerspringen, so überstreicht man diese Stelle g vor dem Erhitzen mit etwas mit Wasser angerührtem Gyps, der nach dem Erstarren einen trefflichen Schutz gegen zufällige Überhitzungen bietet. Der Gyps kann nachträglich mit etwas Wasser leicht entfernt werden.

Wird das so hergerichtete Korrektionsrohr dann wieder mit dem Meßrohr verbunden, so geben die Ablesungen direkt auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumina, wenn man bei denselben den Hahn in Stellung 1 bringt und dann durch Heben oder Senken der Niveaukugel das zu messende Gasvolum so einstellt, daß das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht ist.

Hat man keine derartige Gasbürette zur Hand, so kann man die Messung auch in jeder beliebigen Gasbürette ausführen, vorausgesetzt daß man dieselbe mit Quecksilber füllt und etwas Schwefelsäure hineinbringt; nur muß man dann bei der Berechnung die Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur mit in Rechnung bringen.

Die Einrichtung des Auflösungskolbens II ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Kolben hat einen seitlich angeschmolzenen Rohransatz, in welchen eine durch einen Hahn verschließbare Ventilröhre paßt. Ein LIEBIG'scher Kühler kann mittels eines Glockenschliffes gasdicht mit dem Kolben verbunden werden. Der Inhalt des Kolbens ist etwa 200 ccm.

Die Gaspipette III ist eine gewöhnliche Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel, welche mit einer Ätzkalilösung gefüllt wird, die man erhält durch Auflösen von 100 g Ätzkali in 200 g Wasser.

Die Gaspipette IV besteht aus dem Absorptionsgefäß a und dem Niveaugefäß b , sie wird mit Quecksilber gefüllt und gestattet kleine Quantitäten von Reagens zu verwenden. Zur Absorption des Fluorsiliciums beschickt man sie mit 5 ccm Wasser.

Zur Entwicklung des Fluorsiliciums wird die Substanz mit der 15fachen Menge von der zu erwartenden Menge Fluor fein gepulverten Quarzes gemeugt. Zur Entfernung jeder Spur von orga-

Sobald man die Überzeugung erlangt hat, daß ein ganz vollständiger Temperatúrausgleich aller Teile des Apparates stattgefunden hat, liest man zunächst ganz genau die Größen des Gasvolumens, der Temperatur und des Barometerstandes an den vorhandenen Instrumenten ab und schließt den Hahn *D*.

Hierauf berechnet man, wie groß das vorhandene Gasvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand sein würde. Z. B.:

das Gasvolumen betrug . . . 110 ccm
 der Barometerbestand betrug . . 753.3 mm
 die Temperatur „ . . 8.0° C.

Die Größe des Raumes von *h* bis *i* im Manometerrohre sei vorher zu 1.8 ccm ermittelt.

Ist *b* der beobachtete Barometerstand, *t* die Temperatur und *v* das beobachtete Volumen, so berechnet sich das gesuchte Volumen V_0 nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

Im obigen Beispiel ist es 105.6 ccm.

Da nun bei der Messung mit dem Korrektionsrohr das Gas den Raum von *h* bis *i* ausfüllt, so muß man noch die Größe desselben, das ist 1.8 ccm, davon abziehen: $105.6 - 1.8 = 103.8$ ccm.

Um nun das Korrektionsrohr zu normieren, stellt man den Hahn *D* so, daß das Meßrohr mit dem Manometerrohr kommuniziert und drückt dann das abgemessene Gasvolumen auf die für 0° und 760 mm berechnete Größe zusammen. Selbstverständlich kommt dadurch das Quecksilber im Manometerrohr aus der Gleichgewichtslage. Man bläst nun durch den bei *g* angesteckten Gummischlauch so viel Luft in das Korrektionsrohr ein, bis das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht steht und klemmt dann den bei *g* aufgesetzten Gummischlauch mit einem starken Quetschhahn direkt vor der Kapillaren *g* zu. Da ein Gummischlauch für längere Zeit keine Garantie vollständiger Dichtheit bieten würde, so handelt es sich jetzt noch darum, die Kapillare *g* zuzuschmelzen. Dies ist wegen des höheren Druckes, welcher im Innern herrscht, nicht ohne weiteres möglich; es gelingt jedoch leicht, wenn man die Gummiverbindung des Manometerrohres mit der Bürette bei *a* löst, hierauf das Korrektionsrohr *B* in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stellt und es so lange darin läßt, bis das Quecksilber im Manometerrohr anzeigt, daß im Innern des Korrektionsrohrs ein geringerer Druck ist als in der äußeren Atmosphäre. Man kann dann das

Rohr g bei x (in der Zeichnung ist das Rohr g im abgeschmolzenen Zustande dargestellt) mit einem Bunsenbrenner erwärmen und durch Abziehen des erweichten Glases verschließen. Sollte die Erhitzungsstelle sehr nahe an der Stelle g liegen, wo das Kapillarrohr eingeschmolzen ist, so daß man befürchten muß, das Rohr könnte an der Einschmelzstelle zerspringen, so überstreicht man diese Stelle g vor dem Erhitzen mit etwas mit Wasser angerührtem Gyps, der nach dem Erstarren einen trefflichen Schutz gegen zufällige Überhitzungen bietet. Der Gyps kann nachträglich mit etwas Wasser leicht entfernt werden.

Wird das so hergerichtete Korrektionsrohr dann wieder mit dem Meßrohr verbunden, so geben die Ablesungen direkt auf 0^0 und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumina, wenn man bei denselben den Hahn in Stellung 1 bringt und dann durch Heben oder Senken der Niveaukugel das zu messende Gasvolum so einstellt, daß das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht ist.

Hat man keine derartige Gasbürette zur Hand, so kann man die Messung auch in jeder beliebigen Gasbürette ausführen, vorausgesetzt daß man dieselbe mit Quecksilber füllt und etwas Schwefelsäure hineinbringt; nur muß man dann bei der Berechnung die Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur mit in Rechnung bringen.

Die Einrichtung des Auflösungskolbens II ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Kolben hat einen seitlich angeschmolzenen Rohransatz, in welchen eine durch einen Hahn verschließbare Ventilröhre paßt. Ein LIEBIG'scher Kühler kann mittels eines Glockenschliffes gasdicht mit dem Kolben verbunden werden. Der Inhalt des Kolbens ist etwa 200 ccm.

Die Gaspipette III ist eine gewöhnliche Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel, welche mit einer Ätzkalilösung gefüllt wird, die man erhält durch Auflösen von 100 g Ätzkali in 200 g Wasser.

Die Gaspipette IV besteht aus dem Absorptionsgefäß a und dem Niveaugefäß b , sie wird mit Quecksilber gefüllt und gestattet kleine Quantitäten von Reagens zu verwenden. Zur Absorption des Fluorsiliciums beschickt man sie mit 5 ccm Wasser.

Zur Entwicklung des Fluorsiliciums wird die Substanz mit der 15fachen Menge von der zu erwartenden Menge Fluor fein gepulverten Quarzes gemeugt. Zur Entfernung jeder Spur von orga-

drahtnetz befand, zu heller Rotglut erhitzt war, wurde die Zahnschubstanz in einem langsamen Strom von Sauerstoff nach und nach erhitzt. Alle organische Schubstanz verbrannte so vollständig, der vorgelegte Marmor zeigte jedoch nach Beendigung der Versuche keine Spur von Fluor.

Die Veraschung von Zähnen gelingt im Elementarrohr mit Sauerstoff leicht, wenn man nur dafür sorgt, daß dieselben vorher gut zerkleinert werden und das Pulver in ganz dünner Schicht im Rohre liegt.

Da es höchst wichtig ist, daß Körper, die organische Substanzen enthalten, wenn der Fluorgehalt bestimmt werden soll, ganz vollständig verascht sind, da die geringste Spur von zurückgebliebener Kohle beim Kochen mit Schwefelsäure zur Bildung von schwefliger Säure Veranlassung geben würde, die dann mit dem gebildeten Fluorsilicium vom Wasser aufgenommen wird, so halten wir die Veraschung in der Elementarröhre im Sauerstoffstrom für sehr zweckmäßig. Zu den nachfolgenden Analysen sind die Zähne in der beschriebenen Weise verascht worden.

Pferdezähne.

Analyse I.

2.332 g Zahnasche ergaben nach dem Schütteln mit Wasser 2.05 ccm Volumenverminderung, in der Ätzkalipipette 16.12 ccm Kohlensäure, durch Schütteln des Gasrestes mit dem Wasser, welches zur Absorption des SiFl_4 gedient hatte, erhielt man eine Volumenvermehrung von 0.95 ccm, wovon 0.65 ccm mit Ätzkali absorbiert waren, hieraus ergibt sich $2.05 - 0.65 = 1.4$ ccm SiFl_4 , entsprechend 0.2 % Fl.

Analyse II.

2.274 g Zahnasche ergaben mit Wasser 3.2 ccm Volumenverminderung, nach Abzug der vom Wasser absorbierten Kohlensäure 2.6 ccm SiFl_4 , entsprechend 0.39 % Fluor. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltene Kohlensäure betrug 15 ccm.

Analyse III.

2.419 g Zahnasche, vom Wasser absorbiert, ergaben nach Abzug der CO_2 2.2 ccm SiFl_4 , entsprechend 0.31 % Fluor. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure betrug 15.9 ccm.

Menschenzähne.

Es wurden untersucht 2 Stück kranke und 4 Stück gesunde Zähne, zu jeder Analyse wurden 2 Zähne verwendet, welche gesondert verascht wurden. Die Resultate waren die nachfolgenden:

Menschen- zähne	Angewendete Menge der Zahnasche in g	Gefundenes SiF ₄ + CO ₂	CO ₂	CO ₂ , welche vom Wasser aufgenommen war	SiF ₄ in cem	Fl in g	% an Fl in der Zahnasche
Krank	1.793	1.0	4.65	—	1.0	0.0034	0.19
Gesund	1.434	1.5	5.8	0.4	1.4	0.0047	0.33
Gesund	0.831	1.6	3.5	—	1.6	0.0054	0.52

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1898.

Über den Mangancäsiumalaun.

Von

A. PICCINI.¹

In meiner Mitteilung über die Titanalaune habe ich auch auf die electrolytische Darstellungsweise des Mangancäsiumalauns gelegentlich hingedeutet.² Es schien mir nicht korrekt, in Einzelheiten einzugehen, da Herr Prof. CHRISTENSEN sich dieses Arbeitsgebiet reserviert hatte³ und ich mit ihm darüber schon in Korrespondenz getreten war. Indessen nach einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung scheint es, daß die Herren HOWE und O'NEAL⁴ von meinen Versuchen nicht vollkommen überzeugt sind, sowohl weil, nach MITSCHERLICH, niemand mehr die Manganalaune darstellen konnte und weil auch ihnen, selbst durch Anwendung eines mit dem meinen ähnlichen Prozesses, die Darstellung der fraglichen Alaune nicht gelungen ist.

Herr Prof. CHRISTENSEN (welcher sich das weitere Studium der Manganalaune reserviert hat) war so freundlich, wofür ich ihm sehr verbunden bin, mir die Erlaubnis zu geben, über die Darstellung des Mangancäsiumalauns das Nöthigste mitzuteilen, damit seine Darstellung allen leicht werde.

Man löst 1 g völlig reines Manganosulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 1 g ganz reines Cäsiumsulfat in 15 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) und gießt die Lösung in einen Platintiegel, in welchen man einen an einem Ende mit gutem Pergamentpapier verschlossenen und mit der obigen Schwefelsäure gefüllten Platintubus taucht. Den Platintiegel verbindet man mit dem positiven Pol eines Elements, während ein in die Schwefelsäure des Tubus getauchtes Platinblech mit dem negativen Pol verbunden wird. Der von mir angewandte Strom betrug etwa 50 Milli-Amp. Man kann auch einen

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Z. anorg. Chem.* 18, 355.

³ „Særtryk af Overs. over D. K. D. Vidensk. Selsk. Forh.“ (1896 S. 104.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1898) 20, 764.

etwas stärkeren Strom anwenden; was außerdem eine große Wichtigkeit besitzt, um die Fällung der Manganoxyde zu verhindern, ist das häufige Umrühren der Lösung, die niedere Temperatur, die Schwefelsäuremenge und die Vorsicht, die Elektrolyse nur so lange fortzusetzen, bis das Manganoxydul sich gerade in Sesquioxyd vollständig umgewandelt hat. Es ist nicht ratsam, bei einer über 15° liegenden Temperatur zu arbeiten; besser ist es, die Elektrolyse bei niederer Temperatur, sogar selbst bei 0° , wenn man keine meßbaren Krystalle bekommen will, auszuführen.

Man erhält somit, in dem Masse, in welchem die Oxydation sich vollzieht, ein krystallinisches Pulver, dessen rote Farbe an die des Silberchromats erinnert, welches nach dem Trocknen zwischen Fließpapier sofort analysiert werden kann, da es vollkommen rein ist. Wenn man meßbare Krystalle erhalten will, führt man die Elektrolyse bei $10-15^{\circ}$ aus und nach 2 Stunden läßt man, während langer Zeit, die Flüssigkeit an einem kühlen Orte ($5-10^{\circ}$) stehen. Es ist jedoch besser, zuerst die Lösung des Mangansulfats (1 g in 10 ccm Schwefelsäure 1 : 3) der Elektrolyse zu unterwerfen, dann nach der erfolgten vollständigen Oxydation die Cäsiumsulfatlösung (1 g in 5 ccm Schwefelsäure 1 : 3) hinzuzufügen und an einem kühlen Orte krystallisieren zu lassen. Man vermeidet hierdurch, daß ein Teil des Cäsiums durch das Diaphragma, endosmotisch oder kathodisch übergeführt, hindurch diffundiert.

Herr Dr. BARTALINI, Professor an der Universität Ferrara, hat die Freundlichkeit gehabt, die Krystalle des Mangancäsiumalauns zu untersuchen und beschreibt sie folgendermaßen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Beobachtete Formen: $\{111\}$, $\{100\}$, $\pi\{210\}$. Die zwei ersten vorherrschend, letztere untergeordnet. Granatrote, durchsichtige Krystalle. Größe: $\frac{1}{2}$ -1 mm. Alle Flächen sind ziemlich gut spiegelnd und liefern hinreichend gute Messungen.

Winkel	Grenze	<i>n</i>	Mittel	Berechnung
(100):(111)	$54^{\circ} 34' - 54^{\circ} 50'$	4	$54^{\circ} 43'$	$54^{\circ} 44'$
(111):(1 $\bar{1}$ 1)	$70^{\circ} 21' - 70^{\circ} 36'$	3	$70^{\circ} 31'$	$70^{\circ} 32'$
(100):(210)	$26^{\circ} 24' - 26^{\circ} 4'$	6	$26^{\circ} 29'$	$26^{\circ} 34'$
(210):(010)	$63^{\circ} 15' - 63^{\circ} 37'$	6	$63^{\circ} 24'$	$63^{\circ} 26'$
(210):(111)	$39^{\circ} 13' - 39^{\circ} 14'$	2	$39^{\circ} 13\frac{1}{2}'$	$39^{\circ} 14'$

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Durch ein kleines und unvollkommenes optisches Prisma (111) ($\bar{1}\bar{1}1$) ging nur rotes Licht durch, für welches ein zwischen 1.4866—1.4793 schwankender Brechungsexponent bestimmt wurde.“

Das Krystallpulver ist korallenrot. Das Wasser und die verdünnten Säuren zersetzen sofort dieses Alaun, indem Mangandioxyd abgeschieden wird. Die Schwefelsäure 1:3 löst es mit weinroter Farbe auf; die konz. Salpetersäure löst es mit gelbbrauner Farbe, und aus der Lösung scheidet sich nachher ein brauner Niederschlag aus; konz. Salzsäure giebt Chlor und eine braungelbe (Manganbioxyd) Flüssigkeit, die beim Erwärmen farblos wird.

Der Alaun schmilzt in seinem Krystallwasser bei etwa 40°; über dieser Temperatur entweicht ein Teil des Wassers; aber man kann dieses durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen.

Durch die qualitative Analyse der verschiedenen Präparate hat sich die Abwesenheit von Thonerde und von anderen Verunreinigungen erwiesen. Die quantitative Analyse wurde vollständig ausgeführt. Das Oxydationsvermögen der Substanz wurde festgestellt, indem ein bestimmtes Gewicht der Substanz mit der Lösung einer bekannten Quantität Ferrosulfat gemischt und das unveränderte Ferrosulfat bestimmt wurde. Behufs Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz in starker Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit trockenem Natriumkarbonat ausgetrieben und in einem Bimsteinschwefelsäurerohr aufgefangen. Zur Bestimmung des Cäsiums und des Mangans wurde der Alaun im Platintiegel gewogen, mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt, und nach Verdampfen im Luftbad, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht vorsichtig geglüht. Beide Sulfate wurden nachher in Wasser aufgelöst und das Mangan mit Schwefelammonium als Mangansulfid abgeschieden, darauf in Sulfat umgewandelt und gewogen. Die Flüssigkeit, von welcher das Mangansulfid abfiltriert worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abgedampft, dann zur Trockne verdampft und so das Cäsium als Sulfat gewogen.

I. 0.7459 g Ferrosulfat reduzierten, nachdem sie mit 0.3090 g Substanz reagiert hatten, 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 0.7290 g Substanz gaben einen Rückstand von 0.4048 g, welcher aus 0.2212 g Cäsiumsulfat und 0.1821 g Mangansulfat bestand.

III. 0.4421 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.

IV. 0.5726 g „ „ 0.2091 g Wasser.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
2MnO	= 142	11.93	—	11.74	—	—
O	= 16	1.33	1.34	—	—	—
4SO ₃	= 320	26.87	—	—	27.22	—
Cs ₂ O	= 281	23.60	—	23.60	—	—
24H ₂ O	= 432	36.27	—	—	—	36.51
		1191				
		100.00				
MnSO ₄ + Cs ₂ SO ₄	=	55.67	—	55.52	—	—

Die vollständige quantitative Analyse und die goniometrische Untersuchung bestätigen meine ersten Versuche; die Darstellung des Alauns, ohne Anwendung eines Thonerediaphragmas,¹ beweist außerdem, daß die Anwesenheit jener Base nicht notwendig ist, nicht einmal, um eine prädisponierende Wirkung auszuüben.

Herr Prof. CHRISTENSEN wird gewiß im Laufe seiner Untersuchungen dieser Alaune bessere Darstellungsmethoden auffinden als ich, der ich den Gegenstand nur berührt habe. Er wird auch, was mir nicht schwer scheint, die Fähigkeit des Mangansesquioxys Alaune zu geben, mit den anderen Eigenschaften, durch welche das Mangansesquioxyd von den anderen Sesquioxiden unterschieden wird, in Einklang zu bringen wissen.

¹ Z. anorg. Chem. 18, 359.

Florenz, Pharmazeut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1898.

Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats.

von

W. HERZ.

Zu den wichtigsten quantitativen Reaktionen des Eisens gehört die Ausfällung des basischen Eisenacetats durch Aufkochen einer normalen Ferriacetatlösung. Dabei scheint es nur wenig bekannt zu sein, daß diese Ausfällung in einer völlig reinen, neutralen Ferriacetatlösung nicht vor sich geht, sondern daß stets die Anwesenheit von Salzen dazu nötig ist, obgleich diese Thatsache bereits von REINITZER¹ ausführlich beschrieben worden ist. Eine reine Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ kann man eindampfen, ohne daß eine Abscheidung stattfindet.

Die Darstellung einer reinen neutralen Eisenacetatlösung geschieht in ähnlicher Weise, wie dies REINITZER² angegeben hat. Es wird $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr ergiebt. Dann wird das Eisenhydroxyd in der Kälte mit Essigsäure übergossen und stehen gelassen, wobei nach einigen Stunden eine tiefrote Lösung entsteht. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterläßt das Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse, deren Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ aus der Analyse folgt:

0.7298 g des lufttrocken gemachten Körpers ergeben beim Glühen 0.2511 g Fe_2O_3 , während berechnet 0.7298 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 0.2505 g Fe_2O_3 ergeben müssen.

Setzt man die neutrale Ferriacetatlösung längere Zeit (10 Stunden und mehr) der Einwirkung der Wasserbadtemperatur aus, so tritt freilich eine Umsetzung ein. Ich konnte hierbei nicht nur die

¹ *Monatsh. Chem.* 3, 256.

² l. c.

Entstehung von basisch essigsaurem Eisen, sondern auch die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beobachten, das dann in glänzenden, kleinen, bräunlichen Krystallschüppchen zurückbleibt.

Läfst man eine Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält sie sich selbst im Vakuumexsiccator tage- und wochenlang; ist die Lösung aber nicht ganz rein, so scheidet sich nach kurzer Zeit, manchmal schon nach 3—4 Stunden, ein gelblicher Niederschlag aus, der durch jedes Filter hindurch geht und ein kolloidales Eisensalz darstellt.

Während also weder langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch kurz anhaltendes Erhitzen die Zersetzung des reinen Ferriacetats in das basische Salz bewirken, erfolgt die Umwandlung schon durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperaturen. So konnte ich bei 44°C . die Zerlegung des Ferriacetats genau untersuchen, zumal bei dieser Temperatur die Reaktion so langsam verläuft, daß man sie quantitativ verfolgen kann. Das entstandene Zersetzungsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{FeC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.2089 g des lufttrockenen Zersetzungsproduktes ergeben beim Glühen 0.1126 g Fe_2O_3 , während berechnet diese Menge Fe_2O_3 0.2097 g $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ entspricht.

Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung:



Obgleich sich an der Reaktion 3 Moleküle beteiligen, verläuft die Reaktion im monomolekularen Sinne, weil das Wasser in so großem Überschuss vorhanden ist, daß die Verminderung desselben vernachlässigt werden kann. Monomolekulare Reaktionen sind aber in ihrem Verlaufe durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{dx}{d\delta} = k(A - x),$$

wo A die vorhandene Stoffmenge, x die in der Zeit δ umgesetzte Menge und k eine für die Umsetzung charakteristische Konstante darstellen. Die obige Gleichung kann auch in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{1}{\delta} \log \text{nat} \frac{A}{A-x} = k,$$

oder da die natürlichen Logarithmen den dekadischen proportional



sind, so muß auch

$$\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x} = k$$

sein.

Diese Konstante habe ich in einer Zahl von Beobachtungen bei 44° C. zu bestimmen gesucht.

Zuerst beobachtete ich, daß bei 44° nach 4 Minuten noch keine Umsetzung zu bemerken war, und ich benutzte diese Erscheinung, um meine Methode zur quantitativen Bestimmung des in einer bestimmten Zeit umgesetzten Ferriacetats zu begründen:

In einem Trockenschrank, der genau auf 44° C. eingestellt war, ließ ich die neutrale Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ eine bestimmte Zeit lang stehen und filtrierte dieselbe dann durch ein Filter, das von einem Wassermantel von 44° umgeben war. Da, wie eben gesagt, die Zersetzung während weniger Minuten nicht nachweisbar ist, so konnte man die zur Filtration nötige Zeit (höchstens 1 bis 2 Minuten) außer achtlassen. Es wurde dann mit Wasser von 44° gewaschen, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachweisbar war, und darauf das auf dem Filter liegende basische Eisenacetat quantitativ bestimmt.

Der Prozentgehalt der benutzten Lösungen wurde bestimmt, indem man in denselben quantitativ das Eisen bestimmte und auf $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ umrechnete.

Nach dieser Methode verfuhr ich in den folgenden Versuchen. In den Tabellen steht in der ersten Rubrik die Zeit, während der die Lösung auf 44° erhitzt wurde, in der zweiten Rubrik die während dieser Zeit umgesetzte Menge (berechnet auf $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) und in der dritten Rubrik die hieraus berechnete Konstante $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$.

I. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.94 % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0457 g Lösung verwendet. $A = 0.1987$ g.

δ	x	k
236 Minuten	0.0204 g	0.00199
321 „	0.0268 g	0.00196
391 „	0.0317 g	0.00193
596 „	0.0452 g	0.00188
833 „	0.0591 g	0.00184

II. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.40 % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0177 g Lösung verwendet. $A=0.1706$ g.

δ	x	k
304 Minuten	0.0221 g	0.00198
423 „	0.0298 g	0.00197
542 „	0.0372 g	0.00197

Es findet also innerhalb gewisser Zeitgrenzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung statt. Wählt man aber die Zeitgrenzen noch weiter, so hört diese Übereinstimmung auf, und zwar ist der Grund für diese Störung ein doppelter.

Wie aus der vorhin geschriebenen chemischen Gleichung hervorgeht, ist der Prozeß der Zersetzung des Ferriacetats umkehrbar, indem nach einiger Zeit die Reaktion nach folgendem Sinne verläuft:



Es muß also nach einiger Zeit die Menge umgesetzter Substanz geringer werden, als die Theorie voraussieht, was auch in der That der Fall ist. Während nämlich, wie in der Tabelle der I. Reihe angegeben, aus 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 833 Minuten 0.0591 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ zersetzt sind, sind nach 956 Minuten aus derselben Menge Lösung 0.0602 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ als zersetzt nachweisbar.

Der Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ ist für diesen Fall 0.00164, also viel kleiner geworden.

Eine zweite Störung wird durch die katalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure verursacht. Der Wert der zersetzten Menge wird durch die Katalyse zunächst erhöht werden und am Anfang der Reaktion deutlich hervortreten. So findet man z. B., daß in den 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 134 Minuten 0.0198 g Acetat zersetzt sind, ein Wert, der nach der Theorie viel zu hoch liegt und dem Ausdruck $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00339 entsprechen würde. In 101 Minuten werden aus 5.0177 g 3.40 %iger Lösung 0.0140 g Acetat zersetzt, was den Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00366 ergibt. Wenn die Menge der entstandenen freien Essigsäure im Laufe der Umsetzung weiter wächst, wird ihr katalytischer

Einfluss durch die Umkehrung der Reaktion stetig gemindert, bis zuletzt die katalytische Wirkung durch die Umkehrung völlig verdeckt wird.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß bei 44° C. die Umsetzung des Ferriacetats in basisch essigsaures Eisen den Verlauf einer monomolekularen Reaktion zeigt, daß diese Reaktion bei dieser Temperatur umkehrbar ist, und daß schließlich Essigsäure auf diese Umsetzung katalytisch einwirkt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1898.

Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

A. SABANEJEFF.

In meiner letzten Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze¹ ist angezeigt worden, daß bei weitem nicht alle möglichen Isomere erhalten werden konnten. Dabei wurden einige noch nicht beschriebene Hydroxylamin- und Hydrazinsalze dargestellt und mehr oder weniger untersucht. Die vorliegende Abhandlung enthält einige Daten über die Dithionathe, Amidosulfonate, Subphosphate, Sulfite und hauptsächlich die Nitrate des Hydrazins. Am Ende ist eine einfache, zur Demonstration in der Vorlesung sehr bequeme Methode der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben.

Hydrazindithionate.

Das saure Salz $N_2H_4H_2S_2O_6$ kann aus Hydrazinsulfat und Baryumdithionat erhalten werden; es verändert sich nicht in Wasser, scheidet sich bei Konzentration ohne Erwärmung in Form von langen, in Wasser leicht löslichen und bald sich zersetzenden Prismen aus. Unter einigen Vorsichtsmaßregeln wurden diese Krystalle gesammelt, schnell zwischen Löschpapier gelegt und analysiert:

0.4510 g Salz wurden in Wasser gelöst und nach lange andauerndem Kochen, zum Zweck der Vertreibung des Schwefligsäureanhydrids, mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei man 0.5549 g $BaSO_4$, d. h. 16.89 %, im ganzen aber $2 \times 16.89 = 33.78$ % Schwefel erhielt, während nach der Formel $N_2H_4H_2S_2O_6$ 34.02 % S berechnet wird.

Wenn man die Lösung dieses Salzes in einem Exsiccator mit Schwefelsäure stehen läßt, so scheiden sich, nach Maßgabe der

¹ Z. anorg. Chem. 17, 480.

Über den Mangancäsiumalaun.

Von

A. PICCINI.¹

In meiner Mitteilung über die Titanalaune habe ich auch auf die elektrolytische Darstellungsweise des Mangancäsiumalauns gelegentlich hingedeutet.² Es schien mir nicht korrekt, in Einzelheiten einzugehen, da Herr Prof. CHRISTENSEN sich dieses Arbeitsgebiet reserviert hatte³ und ich mit ihm darüber schon in Korrespondenz getreten war. Indessen nach einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung scheint es, daß die Herren HOWE und O'NEAL⁴ von meinen Versuchen nicht vollkommen überzeugt sind, sowohl weil, nach MITSCHERLICH, niemand mehr die Manganalaune darstellen konnte und weil auch ihnen, selbst durch Anwendung eines mit dem meinen ähnlichen Prozesses, die Darstellung der fraglichen Alaune nicht gelungen ist.

Herr Prof. CHRISTENSEN (welcher sich das weitere Studium der Manganalaune reserviert hat) war so freundlich, wofür ich ihm sehr verbunden bin, mir die Erlaubnis zu geben, über die Darstellung des Mangancäsiumalauns das Nöthigste mitzuteilen, damit seine Darstellung allen leicht werde.

Man löst 1 g völlig reines Manganosulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 1 g ganz reines Cäsiumsulfat in 15 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) und gießt die Lösung in einen Platintiegel, in welchen man einen an einem Ende mit gutem Pergamentpapier verschlossenen und mit der obigen Schwefelsäure gefüllten Platintubus taucht. Den Platintiegel verbindet man mit dem positiven Pol eines Elements, während ein in die Schwefelsäure des Tubus getauchtes Platinblech mit dem negativen Pol verbunden wird. Der von mir angewandte Strom betrug etwa 50 Milli-Amp. Man kann auch einen

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Z. anorg. Chem.* 18, 355.

³ „Saertryk af Overs. over D. K. D. Vidensk. Selks. Forh.“ (1896) S. 104.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1898) 20, 764.

etwas stärkeren Strom anwenden; was ausserdem eine grosse Wichtigkeit besitzt, um die Fällung der Manganoxyde zu verhindern, ist das häufige Umrühren der Lösung, die niedere Temperatur, die Schwefelsäuremenge und die Vorsicht, die Elektrolyse nur so lange fortzusetzen, bis das Manganoxydul sich gerade in Sesquioxyd vollständig umgewandelt hat. Es ist nicht ratsam, bei einer über 15° liegenden Temperatur zu arbeiten; besser ist es, die Elektrolyse bei niederer Temperatur, sogar selbst bei 0° , wenn man keine meßbaren Krystalle bekommen will, auszuführen.

Man erhält somit, in dem Masse, in welchem die Oxydation sich vollzieht, ein krystallinisches Pulver, dessen rote Farbe an die des Silberchromats erinnert, welches nach dem Trocknen zwischen Fließpapier sofort analysiert werden kann, da es vollkommen rein ist. Wenn man meßbare Krystalle erhalten will, führt man die Elektrolyse bei $10-15^{\circ}$ aus und nach 2 Stunden läßt man, während langer Zeit, die Flüssigkeit an einem kühlen Orte ($5-10^{\circ}$) stehen. Es ist jedoch besser, zuerst die Lösung des Mangansulfats (1 g in 10 ccm Schwefelsäure 1 : 3) der Elektrolyse zu unterwerfen, dann nach der erfolgten vollständigen Oxydation die Cäsiumsulfatlösung (1 g in 5 ccm Schwefelsäure 1 : 3) hinzuzufügen und an einem kühlen Orte krystallisieren zu lassen. Man vermeidet hierdurch, daß ein Teil des Cäsiums durch das Diaphragma, endosmotisch oder kathodisch übergeführt, hindurch diffundiert.

Herr Dr. BARTALINI, Professor an der Universität Ferrara, hat die Freundlichkeit gehabt, die Krystalle des Mangancäsiumalauns zu untersuchen und beschreibt sie folgendermaßen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Beobachtete Formen: $\{111\}$, $\{100\}$, $\pi\{210\}$. Die zwei ersten vorherrschend, letztere untergeordnet. Granatrote, durchsichtige Krystalle. Gröfse: $\frac{1}{2}$ -1 mm. Alle Flächen sind ziemlich gut spiegelnd und liefern hinreichend gute Messungen.

Winkel	Grenze	n	Mittel	Berechnung
(100):(111)	$54^{\circ} 34' - 54^{\circ} 50'$	4	$54^{\circ} 43'$	$54^{\circ} 44'$
(111):(1 $\bar{1}$ 1)	$70^{\circ} 21' - 70^{\circ} 36'$	3	$70^{\circ} 31'$	$70^{\circ} 32'$
(100):(210)	$26^{\circ} 24' - 26^{\circ} 4'$	6	$26^{\circ} 29'$	$26^{\circ} 34'$
(210):(010)	$63^{\circ} 15' - 63^{\circ} 37'$	6	$63^{\circ} 24'$	$63^{\circ} 26'$
(210):(111)	$39^{\circ} 13' - 39^{\circ} 14'$	2	$39^{\circ} 13\frac{1}{2}'$	$39^{\circ} 14'$

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Durch ein kleines und unvollkommenes optisches Prisma (111) ($\bar{1}\bar{1}1$) ging nur rotes Licht durch, für welches ein zwischen 1.4866—1.4793 schwankender Brechungsexponent bestimmt wurde.“

Das Krystallpulver ist korallenrot. Das Wasser und die verdünnten Säuren zersetzen sofort dieses Alaun, indem Mangandioxyd abgeschieden wird. Die Schwefelsäure 1:3 löst es mit weinroter Farbe auf; die konz. Salpetersäure löst es mit gelbbrauner Farbe, und aus der Lösung scheidet sich nachher ein brauner Niederschlag aus; konz. Salzsäure giebt Chlor und eine braungelbe (Manganbioxyd) Flüssigkeit, die beim Erwärmen farblos wird.

Der Alaun schmilzt in seinem Krystallwasser bei etwa 40°; über dieser Temperatur entweicht ein Teil des Wassers; aber man kann dieses durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen.

Durch die qualitative Analyse der verschiedenen Präparate hat sich die Abwesenheit von Thonerde und von anderen Verunreinigungen erwiesen. Die quantitative Analyse wurde vollständig ausgeführt. Das Oxydationsvermögen der Substanz wurde festgestellt, indem ein bestimmtes Gewicht der Substanz mit der Lösung einer bekannten Quantität Ferrosulfat gemischt und das unveränderte Ferrosulfat bestimmt wurde. Behufs Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz in starker Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit trockenem Natriumkarbonat ausgetrieben und in einem Bimsteinschwefelsäurerohr aufgefangen. Zur Bestimmung des Cäsiums und des Mangans wurde der Alaun im Platintiegel gewogen, mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt, und nach Verdampfen im Luftbad, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht vorsichtig geglüht. Beide Sulfate wurden nachher in Wasser aufgelöst und das Mangan mit Schwefelammonium als Mangansulfid abgeschieden, darauf in Sulfat umgewandelt und gewogen. Die Flüssigkeit, von welcher das Mangansulfid abfiltriert worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abgedampft, dann zur Trockne verdampft und so das Cäsium als Sulfat gewogen.

I. 0.7459 g Ferrosulfat reduzierten, nachdem sie mit 0.3090 g Substanz reagiert hatten, 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 0.7290 g Substanz gaben einen Rückstand von 0.4048 g, welcher aus 0.2212 g Cäsiumsulfat und 0.1821 g Mangansulfat bestand.

III. 0.4421 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.

IV. 0.5726 g „ „ 0.2091 g Wasser.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
2MnO	= 142	11.93	—	11.74	—	—
O	= 16	1.33	1.34	—	—	—
4SO ₃	= 320	26.87	—	—	27.22	—
Cs ₂ O	= 281	23.60	—	23.60	—	—
24H ₂ O	= 432	36.27	—	—	—	36.51
		1191				
		100.00				
MnSO ₄ + Cs ₂ SO ₄	=	55.67	—	55.52	—	—

Die vollständige quantitative Analyse und die goniometrische Untersuchung bestätigen meine ersten Versuche; die Darstellung des Alauns, ohne Anwendung eines Thonerediaphragmas,¹ beweist außerdem, daß die Anwesenheit jener Base nicht notwendig ist, nicht einmal, um eine prädisponierende Wirkung auszuüben.

Herr Prof. CHRISTENSEN wird gewiß im Laufe seiner Untersuchungen dieser Alaune bessere Darstellungsmethoden auffinden als ich, der ich den Gegenstand nur berührt habe. Er wird auch, was mir nicht schwer scheint, die Fähigkeit des Mangansesquioxys Alaune zu geben, mit den anderen Eigenschaften, durch welche das Mangansesquioxyd von den anderen Sesquioxiden unterschieden wird, in Einklang zu bringen wissen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 18, 359.

Florenz, Pharmazeut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1898.

Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats.

von

W. HERZ.

Zu den wichtigsten quantitativen Reaktionen des Eisens gehört die Ausfällung des basischen Eisenacetats durch Aufkochen einer normalen Ferriacetatlösung. Dabei scheint es nur wenig bekannt zu sein, daß diese Ausfällung in einer völlig reinen, neutralen Ferriacetatlösung nicht vor sich geht, sondern daß stets die Anwesenheit von Salzen dazu nötig ist, obgleich diese Thatsache bereits von REINITZER¹ ausführlich beschrieben worden ist. Eine reine Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ kann man eindampfen, ohne daß eine Abscheidung stattfindet.

Die Darstellung einer reinen neutralen Eisenacetatlösung geschieht in ähnlicher Weise, wie dies REINITZER² angegeben hat. Es wird $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr ergiebt. Dann wird das Eisenhydroxyd in der Kälte mit Essigsäure übergossen und stehen gelassen, wobei nach einigen Stunden eine tiefrote Lösung entsteht. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterläßt das Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse, deren Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ aus der Analyse folgt:

0.7298 g des lufttrocken gemachten Körpers ergeben beim Glühen 0.2511 g Fe_2O_3 , während berechnet 0.7298 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 0.2505 g Fe_2O_3 ergeben müssen.

Setzt man die neutrale Ferriacetatlösung längere Zeit (10 Stunden und mehr) der Einwirkung der Wasserbadtemperatur aus, so tritt freilich eine Umsetzung ein. Ich konnte hierbei nicht nur die

¹ *Monatsh. Chem.* 3, 256.

² l. c.

Entstehung von basisch essigsaurem Eisen, sondern auch die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beobachten, das dann in glänzenden, kleinen, bräunlichen Krystallschüppchen zurückbleibt.

Läfst man eine Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält sie sich selbst im Vakuumexsiccator tage- und wochenlang; ist die Lösung aber nicht ganz rein, so scheidet sich nach kurzer Zeit, manchmal schon nach 3—4 Stunden, ein gelblicher Niederschlag aus, der durch jedes Filter hindurch geht und ein kolloidales Eisensalz darstellt.

Während also weder langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch kurz anhaltendes Erhitzen die Zersetzung des reinen Ferriacetats in das basische Salz bewirken, erfolgt die Umwandlung schon durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperaturen. So konnte ich bei 44°C . die Zerlegung des Ferriacetats genau untersuchen, zumal bei dieser Temperatur die Reaktion so langsam verläuft, daß man sie quantitativ verfolgen kann. Das entstandene Zersetzungsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{FeC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.2089 g des lufttrockenen Zersetzungsproduktes ergeben beim Glühen 0.1126 g Fe_2O_3 , während berechnet diese Menge Fe_2O_3 0.2097 g $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ entspricht.

Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung:



Obgleich sich an der Reaktion 3 Moleküle beteiligen, verläuft die Reaktion im monomolekularen Sinne, weil das Wasser in so großem Überschufs vorhanden ist, daß die Verminderung desselben vernachlässigt werden kann. Monomolekulare Reaktionen sind aber in ihrem Verlaufe durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{dx}{d\delta} = k(A - x),$$

wo A die vorhandene Stoffmenge, x die in der Zeit δ umgesetzte Menge und k eine für die Umsetzung charakteristische Konstante darstellen. Die obige Gleichung kann auch in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{1}{\delta} \log \text{nat} \frac{A}{A-x} = k,$$

oder da die natürlichen Logarithmen den dekadischen proportional

sind, so muß auch

$$\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x} = k$$

sein.

Diese Konstante habe ich in einer Zahl von Beobachtungen bei 44° C. zu bestimmen gesucht.

Zuerst beobachtete ich, daß bei 44° nach 4 Minuten noch keine Umsetzung zu bemerken war, und ich benutzte diese Erscheinung, um meine Methode zur quantitativen Bestimmung des in einer bestimmten Zeit umgesetzten Ferriacetats zu begründen:

In einem Trockenschrank, der genau auf 44° C. eingestellt war, liefs ich die neutrale Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ eine bestimmte Zeit lang stehen und filtrierte dieselbe dann durch ein Filter, das von einem Wassermantel von 44° umgeben war. Da, wie eben gesagt, die Zersetzung während weniger Minuten nicht nachweisbar ist, so konnte man die zur Filtration nötige Zeit (höchstens 1 bis 2 Minuten) außer achtlassen. Es wurde dann mit Wasser von 44° gewaschen, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachweisbar war, und darauf das auf dem Filter liegende basische Eisenacetat quantitativ bestimmt.

Der Prozentgehalt der benutzten Lösungen wurde bestimmt, indem man in denselben quantitativ das Eisen bestimmte und auf $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ umrechnete.

Nach dieser Methode verfuhr ich in den folgenden Versuchen. In den Tabellen steht in der ersten Rubrik die Zeit, während der die Lösung auf 44° erhitzt wurde, in der zweiten Rubrik die während dieser Zeit umgesetzte Menge (berechnet auf $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) und in der dritten Rubrik die hieraus berechnete Konstante $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$.

I. Reihe.

Die Lösung enthält 3.94 % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0457 g Lösung verwendet. $A = 0.1987$ g.

δ	x	k
236 Minuten	0.0204 g	0.00199
321 „	0.0268 g	0.00196
391 „	0.0317 g	0.00193
596 „	0.0452 g	0.00188
833 „	0.0591 g	0.00184

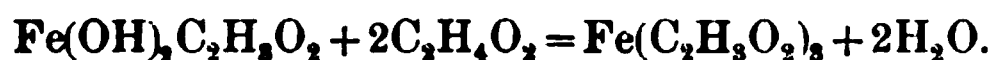
II. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.40 % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0177 g Lösung verwendet. $A=0.1706$ g.

δ	x	k
304 Minuten	0.0221 g	0.00198
423 „	0.0298 g	0.00197
542 „	0.0372 g	0.00197

Es findet also innerhalb gewisser Zeitgrenzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung statt. Wählt man aber die Zeitgrenzen noch weiter, so hört diese Übereinstimmung auf, und zwar ist der Grund für diese Störung ein doppelter.

Wie aus der vorhin geschriebenen chemischen Gleichung hervorgeht, ist der Prozeß der Zersetzung des Ferriacetats umkehrbar, indem nach einiger Zeit die Reaktion nach folgendem Sinne verläuft:



Es muß also nach einiger Zeit die Menge umgesetzter Substanz geringer werden, als die Theorie voraussieht, was auch in der That der Fall ist. Während nämlich, wie in der Tabelle der I. Reihe angegeben, aus 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 833 Minuten 0.0591 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ zersetzt sind, sind nach 956 Minuten aus derselben Menge Lösung 0.0602 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ als zersetzt nachweisbar.

Der Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ ist für diesen Fall 0.00164, also viel kleiner geworden.

Eine zweite Störung wird durch die katalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure verursacht. Der Wert der zersetzten Menge wird durch die Katalyse zunächst erhöht werden und am Anfang der Reaktion deutlich hervortreten. So findet man z. B., daß in den 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 134 Minuten 0.0198 g Acetat zersetzt sind, ein Wert, der nach der Theorie viel zu hoch liegt und dem Ausdruck $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00339 entsprechen würde. In 101 Minuten werden aus 5.0177 g 3.40 %iger Lösung 0.0140 g Acetat zersetzt, was den Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00366 ergibt. Wenn die Menge der entstandenen freien Essigsäure im Laufe der Umsetzung weiter wächst, wird ihr katalytischer

Einfluß durch die Umkehrung der Reaktion stetig gemindert, bis zuletzt die katalytische Wirkung durch die Umkehrung völlig verdeckt wird.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß bei 44° C. die Umsetzung des Ferriacetats in basisch essigsaures Eisen den Verlauf einer monomolekularen Reaktion zeigt, daß diese Reaktion bei dieser Temperatur umkehrbar ist, und daß schließlich Essigsäure auf diese Umsetzung katalytisch einwirkt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1898.

Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

A. SABANEJEFF.

In meiner letzten Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze¹ ist angezeigt worden, daß bei weitem nicht alle möglichen Isomere erhalten werden konnten. Dabei wurden einige noch nicht beschriebene Hydroxylamin- und Hydrazinsalze dargestellt und mehr oder weniger untersucht. Die vorliegende Abhandlung enthält einige Daten über die Dithionathe, Amidosulfonate, Subphosphate, Sulfite und hauptsächlich die Nitrate des Hydrazins. Am Ende ist eine einfache, zur Demonstration in der Vorlesung sehr bequeme Methode der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben.

Hydrazindithionate.

Das saure Salz $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ kann aus Hydrazinsulfat und Baryumdithionat erhalten werden; es verändert sich nicht in Wasser, scheidet sich bei Konzentration ohne Erwärmung in Form von langen, in Wasser leicht löslichen und bald sich zersetzenden Prismen aus. Unter einigen Vorsichtsmaßregeln wurden diese Krystalle gesammelt, schnell zwischen Löschpapier gelegt und analysiert:

0.4510 g Salz wurden in Wasser gelöst und nach lange andauerndem Kochen, zum Zweck der Vertreibung des Schwefligsäureanhydrids, mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei man 0.5549 g BaSO_4 , d. h. 16.89 %, im ganzen aber $2 \times 16.89 = 33.78$ % Schwefel erhielt, während nach der Formel $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 34.02 % S berechnet wird.

Wenn man die Lösung dieses Salzes in einem Exsiccator mit Schwefelsäure stehen läßt, so scheiden sich, nach Maßgabe der

¹ *Z. anorg. Chem.* 17, 480.

Konzentration, zuerst lange prismatische Krystalle dieses Salzes aus, welche sich bald unter Ausscheidung von Schwefelsäureanhydrid zersetzen und man bekommt im Rückstand Hydrazinsulfat und groÙe, gut ausgebildete, charakteristische Krystalle des neutralen Salzes $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Das Salz $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, dessen Formel durch die Analyse bewiesen worden ist, ist durch die Art seiner Entstehung und seiner Zersetzung unzweifelhaft ein Polymeres der Amidosulfonsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Das neutrale Salz $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ erhält man direkt aus mit Hydrazinhydrat neutralisiertem Hydrazinsulfat und Baryumdithionat. Vortreffliche Krystalle desselben, einmal getrocknet, halten sich ohne Veränderung. (Ihre Analyse ergab 28.36 % S, Theorie — 28.32 % S.)

Hydrazinamidosulfonate.

Der Versuch, das saure Salz $(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})_2\text{N}_2\text{H}_4$ zu bekommen; blieb ohne Erfolg. Die bei der Wechselwirkung von Baryumamidosulfonat und Hydrazinsulfat erhaltene Lösung scheidet nach der Konzentration im Exsiccator Krystalle von Amidosulfonsäure aus.

0.4046 g dieser Krystalle gaben 0.9509 g BaSO_4 , d. h. 32.27 % S., berechnet für $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 32.65 % S.

Außerdem bleibt ein Syrup zurück, der sehr schwer zu einer krystallinen Masse des Salzes $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ erstarrt. Dieses in Wasser sehr leicht lösliche Salz erhält man am bequemsten aus neutralem Hydrazinsulfat und Baryumamidosulfonat

I. 0.1902 g dieses Salzes forderten zur Oxydation 39.32 ccm Chamäleonlösung (7.865 g im Liter), folglich enthielten sie 21.61 % N.

II. 0.1249 g Substanz forderten zur Oxydation 25.85 ccm jener Chamäleonlösung, folglich enthielten sie 21.63 % N.

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ enthält 21.70 % Hydrazinstickstoff.

Also existiert nur ein Hydrazinamidosulfonat.

Hydrazinsubphosphate.

Außer dem in der Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze¹ beschriebenen Salze $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ist durch Neutralisation der Unterphosphorsäure mit Hydrazinhydrat, wobei als Indikator Methylorange diente, noch das Salz $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ erhalten worden. Es krystallisiert in der Form von groben Prismen, welche in Wasser ziemlich gut löslich sind.

¹ Z. anorg. Chem. 17, 490.

0.3181 g Substanz 0.3070 g BaSO₄.

(N₂H₄)₂H₄P₂O₆. Berechnet: 27.43 % P.

Gefunden: 26.96 „ P.

Das Doppelsalz N₂H₄NH₃H₄P₂O₆ wurde durch Neutralisation der Lösung von N₂H₄H₄H₄P₂O₆ durch Ammoniak mittels Methylorange und Konzentration ohne Erwärmen erhalten. Die kleinen Krystalle sind in Wasser gut löslich und unter dem Mikroskop homogen.

I. 0.3369 g Substanz 0.3531 g Mg₂P₂O₇.

II. 0.3476 g „ 0.3636 g „

N₂H₄NH₃H₄P₂O₆. Berechnet: 29.38 % P.

Gefunden: 29.17 und 29.11 % P.

Hydrazinsulfite.

Untersucht von A. SPERANSKY.

Beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine wässrige Lösung von Hydrazinhydrat findet eine beträchtliche Erwärmung statt. Als die Lösung eine gelbe Farbe annahm, wurde zum Zweck der Ausscheidung des festen Salzes auf verschiedene Weise verfahren: 1) man liefs sie im luftverdünnten Raume krystallisieren oder 2) in einer Atmosphäre von Schwefligsäureanhydrid oder sie wurde 3) mit Alkohol präcipitiert. Die nach dem ersten Verfahren erhaltene Substanz enthielt 30.12 % Schwefel, die nach dem zweiten erhaltene 30.20 % und die nach dem dritten 30.20 % S und 26.47 % N. Diese Daten zeigen, dafs die krystallinische Substanz die Zusammensetzung des Hydrozinpyrosulfits (N₂H₄)₂H₂S₂O₅ besitzt.

	Gefunden:				Berechnet
	1.	2.	3.	4.	für (N ₂ H ₄) ₂ H ₂ S ₂ O ₅ :
S	= 30.12	30.20	30.03	30.26 %	30.48 %
N	—	—	—	26.47 „	26.66 „

Es wurden folgende kryoskopische Daten erhalten, wobei *C* die Konzentration, d. h. das Quantum des Salzes pro 100 g Wasser bezeichnet, *t* die Temperaturerniedrigung, *i* den Quotient.

<i>C</i>	<i>t</i>	<i>i</i>
1.152	0.395	3.82
1.970	0.630	3.55
4.548	1.365	3.33

Das krystallinische Hydrazinsulfit wurde in Wasser gelöst und mit Hydrazinhydrat neutralisiert. Beim Stehenlassen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume schieden sich aus der Lösung seidenartige Nadeln aus, welche 21.82 % S enthielten, während nach der Formel $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_3$ 21.91 % S sich berechnet.

Beide Salze oxydieren sich sehr leicht und verwandeln sich in die entsprechenden Sulfate; folglich sind die Hydrazinsulfite den Ammoniumsulfiten vollkommen analog.

Hydrazinnitrate.

Untersucht von E. DENGIN.

Das neutrale Hydrazinnitrat ist von CURTIUS¹ aus Hydrazinkarbonat und Salpetersäure in der Form von einem krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Salz erhalten, doch nicht näher untersucht worden. Dieses Salz wurde aus Hydrazinhydrat durch Neutralisation mit Salpetersäure bereitet, wobei als Indikator Lackmus diente. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, so daß es plötzlich in seiner ganzen Masse krystallisiert, doch wenn man die Lösung bis zur Syrupskonsistenz konzentriert, nachher in einen Exsiccator stellt und die Luft auspumpt, so gelingt es manchmal, vortreffliche lange prismatische Krystalle unter einer über denselben gebildeten Rinde zu erhalten. In kochendem, absolutem Alkohol ist es etwas löslich und schlägt sich beim Erkalten in Nadeln nieder. Die Reaktion des Salzes auf Lackmus ist eine schwach saure, so, daß wenn man genau neutralisiert, die Krystalle beim Trocknen bis zu einem konstanten Gewicht über Schwefelsäure schwach sauer werden, ihre Zusammensetzung entspricht aber der Formel $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$.

Die Analysen wurden durch Titration mit Chamäleon (7.831 g im Liter) in alkalischer Lösung durchgeführt, wobei der Überschufs an Chamäleon durch As_2O_3 zurücktitriert wurde.

Gewicht der Substanz: g	ccm des Chamäleon:	% des Hydrazinstickstoffes:
I. 0.0992	27.69	29.18
II. 0.0929	26.00	29.13
III. 0.1280	36.00	29.27
IV. 0.0817	23.00	29.30
	Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$:	29.47

¹ Journ. pr. Chem. [2] 39, 27.

Man konnte erwarten, daß das Hydrazinnitrat eine sehr unbeständige Substanz sein werde, infolge der stark reduzierenden Eigenschaften des Hydrazins und der oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure. Jedoch ist das bei weitem nicht der Fall. Dies Salz schmilzt bei ungefähr 69° , bei 140° fängt es an, sich ohne Zersetzung etwas zu verflüchtigen, zersetzt sich sogar bei 300° anscheinend noch nicht und krystallisiert endlich wieder beim Erkalten.

I. 0.5890 g $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$ wurden 16 Stunden bei $150\text{--}155^{\circ}$ erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.1220 g. Bei Abkühlung krystallisierte das geschmolzene Salz und besaß dieselbe Zusammensetzung: 0.1004 g forderten zur Oxydation 28.3 ccm KMnO_4 (7.865 g im Liter), was 29.46 % Hydrazinstoff entspricht. Berechnet: 29.47 % N.

II. 1.7130 g $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$ wurden 4 Stunden bei 145° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.0123 g. 0.1179 g Substanz forderten 38 ccm Chamäleon (7.831 g im Liter), d. h. sie enthielten 29.13 % Hydrazinstickstoff.

III. 1.5718 g $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$ wurden 1 Stunde bei 215° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.0856 g. 0.1315 g Substanz forderten zur Oxydation 36.6 ccm KMnO_4 , was 28.97 % Hydrazinstickstoff entspricht.

Hydrazinnitrat verpufft beim Erwärmen in einem Probiiergefäß über freiem Feuer. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure scheiden sich stürmisch Stickstoffoxyde aus. Bei -15° findet hierbei keine Reaktion statt, doch braucht man nur das Gemisch aus der Kältewirkung herauszunehmen, so fängt sie sofort an. Wenn man aber auf die Hälfte mit Wasser verdünnte Schwefelsäure anwendet, so zersetzt diese beim Erwärmen das Hydrazinnitrat, unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure, die man an dem Geruch und dem Niederschlag in einer Lösung von Silbernitrat erkennen kann.

Wenn man Hydrazinnitrat mit Fünffachchlorphosphor vermischt, so findet, besonders wenn man diese Substanzen zusammenreibt, eine Verpuffung statt, und es bildet sich $\text{N}_2\text{H}_4\text{2HCl}$.

Saures Hydrazinnitrat, $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$.

Gegründet auf einige theoretische Betrachtungen, kommt CURTIUS¹ zu dem Schluß, daß nur ein einziges Hydrazinnitrat existiere, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$ ausgedrückt werde. Man kann jedoch auch das saure Salz leicht erhalten, obgleich es weniger beständig ist als das neutrale.

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 50, 312.

Das Salz $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$ wurde dargestellt aus Baryumnitrat und Hydrazinsulfat oder durch Neutralisation von Salpetersäure zur Hälfte durch Hydrazinhydrat.

Die erhaltene Lösung kann man auf einem Wasserbad bis zu einem Betrage von 30 % Salz konzentrieren, da die Zersetzung schon anfängt, wenn die Konzentration 50 % erreicht. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisiert in zu Büscheln verbundenen Nadeln oder in Platten.

Die Analysen wurden durch Titration mit Chamäleon (7.831 g im Liter) in alkalischer Lösung durchgeführt.

Gewicht der Substanz: g	ccm KMnO_4 :	% des Hydrazinstickstoffes:
I. 0.1841	30.74	17.46
II. 0.1529	25.60	17.50
III. 0.2020	33.80	17.42
IV. 0.1960	33.00	17.53
Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$:		17.72

Wenn man saures Hydrazinnitrat mit absolutem Alkohol verarbeitet, so geht schon nach einer halben Stunde die Hälfte der Salpetersäure in Lösung über und es bleibt das neutrale Salz zurück.

Zur Oxydation von 0.0915 g Salz, welches nach der Einwirkung von Alkohol erhalten wurde, wurden 25.8 ccm Chamäleon verbraucht (7.831 g im Liter), d. h. es enthielt 29.35 % Hydrazinstickstoff.

Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_4\text{NHO}_7$: 29.47 „ „

Saures Hydrazinnitrat fängt schon bei einer Temperatur von ungefähr 80° deutlich an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen; doch wenn man es schnell erwärmt, kann man es bei 103—104° schmelzen. Dieses Salz kann man in Glasgefäßen mit eingeschliffenen Stopfen unbegrenzt lange Zeit aufbewahren, doch zersetzt es sich nicht nur beim Erwärmen, sondern auch, obgleich langsam, in trockener Luft oder im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure.

Die Zersetzung des sauren Hydrazinnitrats wurde unter drei verschiedenen Bedingungen untersucht.

1) bei 80—85°, 2) auf einem Wasserbad, folglich bei ungefähr 100°, 3) bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

1. Bei Erwärmen bis zu 80—85° zersetzt sich das Salz in Stickstoffwasserstoff, Salpetersäure, Stickstoff und Wasser, wobei ein Rest zurückbleibt, welcher anscheinend aus neutralem Hydrazinnitrat und Ammoniumnitrat besteht.

0.4710 g Salz wurden auf einem Uhrglas 5 Stunden bei 80—85° erwärmt. Der Gewichtsverlust betrug 0.2775 g. Der Rückstand, welcher an Gewicht nicht mehr abnahm, erforderte zur Oxydation viel mehr Chamäleon als das saure Salz, jedoch weniger als das neutrale.

0.0862 g des Rückstandes forderten zur Oxydation 21.4 ccm Chamäleonlösung, was 25.84 % Hydrazinstickstoff entspricht.

2. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Zersetzung auf etwas andere Weise vor sich. Es werden dieselben Produkte ausgeschieden, doch wird der Rückstand durch Chamäleon nicht oxydiert und besteht aus NH_4NO_3 , was Anlaß giebt, eine Beimischung von Ammoniumnitrat auch in dem beim Erwärmen bis zu 80—85° erhaltenen Rückstande zu vermuten.

Nach dem Erwärmen im Kolben von 0.8992 g $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$ auf einem Wasserbad wog der getrocknete Rückstand nur 0.076 g, d. h. 8.4 % des genommenen Salzes. Die Bestimmung des Ammoniaks in demselben durch Titration gab 21.7 % NH_3 anstatt 21.30 %.

Von den flüchtigen Produkten der Zersetzung wurde die Menge der Stickstoffwasserstoffsäure bestimmt. Sie erwies sich als 8—8,6 %.

1.2850 g $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$ wurden auf dem Wasserbad erwärmt und die Gase aus dem Kolben in zwei Waschflaschen, welche eine Lösung von 1.3 g AgNO_3 enthielten, abgeführt. Nach der Zersetzung wurde Luft durchgelassen, um alle Stickstoffwasserstoffsäure zu verdrängen. Die Menge des zurückgebliebenen Silbernitrats wurde durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt, und sie ergab sich zu 0.899 g, folglich waren 0.41 g AgNO_3 zur Bildung von N_3Ag verbraucht worden. Daraus wird die Stickstoffwasserstoffsäure zu 8 % berechnet. Ein anderes Experiment ergab 8.6 %. Der Niederschlag, welcher sich in der Lösung von Silbernitrat gebildet hatte, wurde gesammelt, mit Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. 0.3852 g desselben wurden beim Erwärmen in einer geringen Menge von konz. Salpetersäure gelöst und nach Verdünnung mit Wasser durch Salzsäure niedergeschlagen; man erhielt 0.3664 g AgCl , d. h. 71.60 % Ag, für N_3Ag berechnet man 71.91 %.

Also zersetzt sich das saure Hydrazinnitrat beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter den genannten Bedingungen in Stickstoffwasserstoff, Stickstoff, Wasser, Salpetersäure und man erhält im Rückstand Ammoniumnitrat. Diese Reaktion kann man annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:



wobei X Stickstoff, Wasser, Salpetersäure und andere Produkte, deren Menge nicht bestimmt wurde, vorstellt. Die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure kann man so erklären, daß anfänglich ein

Teil des Hydrazins die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert, welche, wie bekannt, mit Hydrazin Wasser und Stickstoffwasserstoff geben kann.

3. Es ist merkwürdig, daß das saure Hydrazinnitrat sich langsam unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff sogar im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Dabei verwittern die Krystalle zu einem lockeren Pulver. Wenn man in den Exsiccator ein Gefäß mit reinem Ätzkali stellt, so ist es leicht, in demselben Stickwasserstoff zu entdecken, indem man es in Wasser löst, mit Salpetersäure neutralisirt und Silbernitrat hinzufügt. Dann bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure.

Dieser Prozeß verläuft auf folgende Weise:

Gewicht von $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$	0.3930 g.
Nach 1 Tag	.	0.3915 g.
17 Tagen		0.3350 g. ¹
22	„	0.1380 g.
29	„	0.0670 g.
36	„	0.0585 g.
41	„	0.0569 g.
45	„	0.0555 g.
47	„	0.0555 g.

Also blieben nur 14 % der genommenen Menge zurück. Der Rückstand besteht anscheinend aus neutralem Hydrazinnitrat und Ammoniumnitrat.

0.0528 g dieses Rückstandes forderten zu ihrer Oxydation 9.9 ccm Chämäleonlösung, d. h. sie enthielten 19.52 % Hydrazinstickstoff.

Die Untersuchung der Zersetzung der Hydrazinnitrate führt direkt zu einer einfachen Methode der Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure, welche für die Demonstration in Vorlesungen geeignet ist. Man braucht dazu garnicht erst saures Hydrazinnitrat zu bereiten und dasselbe durch Erwärmen zu zersetzen, da das Hydrazinsulfat bei Einwirkung von Salpetersäure Stickstoffwasserstoff giebt. Übrigens geht die Zersetzung stürmisch vor sich, wenn die Säure sehr konzentriert ist; ist sie aber sehr verdünnt, so wirkt sie sogar beim Kochen garnicht. Anscheinend ist es bequemer, Salpetersäure von einem spez. Gew. 1.3 zu gebrauchen. Bei kleinen Mengen ist es am besten, auf folgende Weise zu verfahren: In ein

¹ In den Exsiccator wurde Ätzkali gestellt.

Probierrohr, welches mit einem Gasleitungsrohr versehen ist, bringt man $1\frac{1}{2}$ g Hydrazinsulfat und 4 ccm Salpetersäure von 1.3 g spez. Gew. Das Gemisch wird vorsichtig über einer kleinen Flamme erwärmt. Sogleich fängt das Hydrazinsulfat an, sich unter beträchtlicher Entwicklung von Gasen zu zersetzen, welche letztere in einer Lösung von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag des Silber-salzes der Stickstoffwasserstoffsäure erzeugen. Wenn man zu erwärmen aufhört, oder noch besser mit Wasser abkühlt, hört die Gasentwicklung auf. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure beträgt 10—12 % des Gewichtes des angewandten Hydrazinsulfats.

Moskau, Universitätslaboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1899.

Über Fluorjodate.¹

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

Das Fluor ist bekanntlich im stande, den Sauerstoff in gewissen Salzen ganz oder teilweise zu vertreten, eine Substitution, welche bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Salze stattfindet. Diese Fähigkeit des Fluors zeigt sich besonders bei den Boraten und den Salzen der Säuren der vierten Gruppe der Elemente (mit Ausnahme der Karbonate). Außerdem findet sie sich bei den Salzen der Säuren der Metalle oder Halbmetalle der fünften Gruppe (Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Arsensäure, Antimonsäure), sowie bei den Säuren der Metalle der sechsten Gruppe (Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Uransäure). Die Säuren der Elemente der siebenten Gruppe sind, soweit es sich um die metalloiden Glieder, die Halogene, handelt, in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff, in den Salzen ihrer Säuren durch Fluor noch ununtersucht. Von diesen Säuren waren es namentlich diejenigen des Jods — das als das höchste Glied der Gruppe in vielen Beziehungen den Metallen gleicht —, in deren Salzen Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden konnte. Die von uns hierüber ausgeführte Untersuchung ergab, daß durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die Alkalijodate in diesen ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Fluor ersetzt wird, daß aber in den Perjodaten auf diese Weise kein Sauerstoff durch Fluor substituiert wird.

Die Fluorjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen.

Ehe wir die einzelnen Salze beschreiben, seien die wenigen in der Litteratur sich findenden Angaben über die Einwirkung von Fluor-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, Seite 866, als vorläufige Mitteilung veröffentlicht.

wasserstoffsäure auf Jodsäure und Jodate mitgeteilt. Nach G. GORE¹ greift wasserfreier Fluorwasserstoff bei -18° bis -29° Kaliumjodat nur in schwachem Grade ohne Abscheidung von Jod an; weiter scheint GORE die Reaktion nicht verfolgt zu haben. Über das Verhalten der Jodsäure gegen Fluorwasserstoffsäure hat A. DITTE einige Mitteilungen gemacht, worüber wir weiter unten berichten werden. Schliesslich ist zu erwähnen, dass GORE² Jodpentafluorid durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid als farblose Flüssigkeit erhalten hat, welche von Wasser unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff zersetzt wird; dies ist bis jetzt auch die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Fluors mit einem Halogen.

1. Kaliumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$.

Zur Darstellung des Kaliumdifluorjodats läßt man eine Lösung von Kaliumjodat oder eine solche von Jodsäure und Kaliumfluorid (je 1 Molekül) in etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure bei mässiger Wärme verdunsten, wobei sich das Salz ausscheidet. Ebenso verfährt man zur Gewinnung der übrigen Alkalisalze. (Die Lösung der Jodate in der Fluorwasserstoffsäure geht ohne alle äussere Veränderung vor sich.) Die Krystalle werden mit etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

Das Kaliumdifluorjodat bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche meist einzeln auftreten, zuweilen aber auch fächerförmige Aggregate bilden. Herr Prof. Dr. P. GROTH hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Dr. HERMANN ZIRNGIEBL erhaltenen Resultate:

„Krystallsystem: Rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.4148.$$

Die Krystalle sind centimetergrosse Tafeln nach c {001}, die Domen treten sehr zurück und die Pyramide p {112} bildet kleine Abstumpfungen der Ecken, so dass die Krystalle ihr rechteckiges Aussehen kaum verlieren. Nach der b -Axe sind sie etwas gestreckt.

Die Reflexe der Flächen waren befriedigend. Jodsaures Ammonium krystallisiert ebenfalls rhombisch³ mit dem Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0.9948 : 1 : 1.4335.$$

¹ *Journ. Chem. Soc.* (1869) **22**, 394.

² *Chem. News* (1871) **24**, 291.

³ A. S. EAKLE, *Zeitschr. Krystallogr.* (1896) **26**, 578.

Der Habitus der Krystalle weicht aber sehr von einander ab. Die gefundenen und berechneten Werte sind:

Kanten:	Gemessen:	Zahl d. Kanten:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$90^{\circ} 1'$	(12)	90°
$b : c = (010) : (001)$	90°	(12)	90°
$a : b = (100) : (010)$	90°	(4)	90°
$r : c = (101) : (001)$	$* 54^{\circ} 57'$	(20)	—
$p : c = (112) : (001)$	$* 45^{\circ} 7'$	(15)	—
$q : c = (011) : (001)$	$54^{\circ} 51'$	(18)	$54^{\circ} 45'$
$a : p = (100) : (112)$	$59^{\circ} 56'$	(20)	$59^{\circ} 57'$
$s : c = (102) : (001)$	$35^{\circ} 31'$	(5)	$35^{\circ} 29'$

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen $b \{010\}$.

Spitze Bisectrix $\perp c \{001\}$.

Dispersion nicht sehr stark, $\rho > v$.

Doppelbrechung negativ.

Axenwinkel, wegen der Zersetzlichkeit der Krystalle nur ungefähr bestimmt, in Luft $2E = 48^{\circ}$, in einer Flüssigkeit von starker Lichtbrechung $2V = 34^{\circ}$.

Das Kaliumdifluorjodat ist in trockener Luft oder unter Paraffin beständig. An der Luft werden die glasglänzenden Krystalle trübe infolge der durch den Wassergehalt der Luft bewirkten Bildung von Jodat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen im einerseits offenen Röhrchen schmilzt das Salz zu einer zuerst farblosen, sich aber rasch gelb färbenden Flüssigkeit; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich Jod und Sauerstoff und außerdem ein Gas, das feuchtes Lackmuspapier rötet, vermutlich Fluorwasserstoff, welcher seine Entstehung der Luftfeuchtigkeit verdankt; der Rückstand besteht aus Kaliumfluorid, dem wenig Kaliumjodid beigemischt ist. Das Kaliumdifluorjodat löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsäuren Flüssigkeit. Titriert man die hierbei freiwerdende Säure, so findet man eine der Annahme, daß sich das Salz vollständig in Kaliumjodat und Fluorwasserstoff zersetzt hat, entsprechende Menge davon. Konzentriert man die Lösung, so scheiden sich immer jodsäurereichere, fluorhaltige Salze und schließlich reine Jodsäure aus; diese Salze stellen vermutlich Gemenge von Jodsäure, bzw. sauren Jodaten mit Kaliumfluorid vor, ein einheitliches Salz konnte aus ihnen nicht isoliert werden. Die verdünnte wässrige Lösung giebt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumfluorid. Beim Erwärmen des Salzes

mit Schwefelsäure verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; auf -10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure ist ohne jede Einwirkung darauf, es tritt auch keine Lösung ein. Das Kaliumdifluorjodat läßt sich aus etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure unzersetzt umkrystallisieren, aus schwächerer Säure erhält man fluorfreie Jodate.

Analysen.

Zur Bestimmung des Jods wurden die Fluorjodate in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit Salzsäure angesäuert und 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossener Flasche stehen gelassen; dann wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Das Fluor wurde nach der Methode von Rose¹ als Calciumfluorid bestimmt. Dazu wurden die Salze in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung zuerst mit Essigsäure schwach angesäuert und dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschuß versetzt. Der aus dieser Lösung mit Calciumchlorid gefällte Niederschlag von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde gewaschen, getrocknet und geglüht, und ihm dann mit verdünnter Essigsäure das Calciumkarbonat entzogen; der Rückstand wurde gewogen. Um die Reinheit des erhaltenen Calciumfluorids zu prüfen, wurde es durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. — Zur Bestimmung der Alkalien wurden die Salze in einer Platinschale mit einer Lösung von Ammoniumsulfid so lange mäßig erwärmt, bis sich alles Jod verflüchtigt hatte. Nach Zusatz von wenig Schwefelsäure wurde zur Trockne verdampft und das Alkalisulfat geglüht und gewogen.

I. 0.3234 g Substanz lieferten 0.1218 g $K_2SO_4 = 16.9\%$ K.
 0.5004 g „ „ 0.1638 g $CaFl_2 = 15.9\%$ Fl.
 0.1949 g „ „ verbrauchten 49.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 53.9% J.

II. 0.1635 g Substanz lieferten 0.2291 g $K_2SO_4 = 16.8\%$ K.
 1.0490 g „ „ 0.3298 g $CaFl_2 = 15.4\%$ Fl.
 0.1061 g „ „ verbrauchten 27.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 54.0% J.

Berechnet	Gefunden:			
für JO_2Fl_2K :	I.	II.	III.	IV.
J = 53.76 %	53.9	54.0	53.8	53.6 %
O = 13.56 „	13.3 a. d. Diff.	13.8 a. d. Diff.	13.9 a. d. Diff.	14.1 „ a. d. Diff.
Fl = 16.09 „	15.9	15.4	15.6	15.5 „
K = 16.59 „	16.9	16.8	16.7	16.8 „
100.00 %	100.0	100.0	100.0	100.0 %

Die sauren Jodate, Kalium-di- und -trijodat, werden durch Fluorwasserstoffsäure nicht als solche fluoriert, sondern in

¹ FRESNIUS, „Quantitative Analyse“ (6. Aufl.) 1, 429.

normales Jodat und Jodsäure gespalten; das erstere wird dann in Difluorjodat verwandelt und scheidet sich bei genügender Konzentration aus, während die Jodsäure in Lösung bleibt.

Analysen.

- III. 0.4132 g eines aus Kaliumdijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1539 g $K_2SO_4 = 16.7\%$ K.
 0.7126 g desselben Salzes lieferten 0.2283 g $CaFl_2 = 15.6\%$ Fl.
 0.2112 g „ „ verbrauchten 53.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung $= 53.8\%$ J.
 IV. 0.3744 g eines aus Kaliumtrijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1402 g $K_2SO_4 = 16.8\%$ K.
 0.6854 g desselben Salzes lieferten 0.2182 g $CaFl_2 = 15.5\%$ Fl.
 0.1043 g „ „ verbrauchten 26.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung $= 53.6\%$ J.

Die Zusammenstellung der Analysen III und IV findet sich in der vorhergehenden Tabelle.

Da einige Jodate mit Alkalihalogeniden Doppelsalze bilden, wurde untersucht, ob Kaliumdifluorjodat hierzu befähigt sei; es wurde jedoch aus Lösungen von 1 Mol. des Difluorjodats und 1 bzw. 2 Mol. Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure immer nur das Kaliumdifluorjodat zurückerhalten.

2. Ammoniumdifluorjodat, $JO_2Fl_2NH_4$.

Das Ammoniumdifluorjodat besitzt dieselbe Form wie das Kaliumsalz und ist nach der freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. ZIRNGIEBL damit isomorph:

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9871 : 1 : 1.4107.$$

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101)$	$*55^\circ 1'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$*54^\circ 40'$	—
$c : p = (001) : (112)$	$45^\circ 14'$	$45^\circ 7'$

Axenebene $= a(100)$.

Spitze Bisectrix $\perp c(001)$.

Axenwinkel $cc\ 35^\circ$ in Luft.

Dispersion gering $v > \rho$.

Doppelbrechung negativ.“

Auch im übrigen verhält es sich wie das Kaliumsalz, nur beim Erhitzen erleidet es eine andere Zersetzung.

Analysen.

- I. 0.2608 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.4 % NH_4 .
 0.5422 g Substanz lieferten 0.1921 g CaFl_2 = 17.2 % Fl.
 0.1580 g „ verbrauchten 44.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 59.3 % J.
- II. 0.3416 g Substanz lieferten eine 15.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.3 % NH_4 .
 0.6321 g Substanz lieferten 0.2249 g CaFl_2 = 17.3 % Fl.
 0.3014 g „ verbrauchten 84.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 58.9 % J.

Berechnet		Gefunden:	
für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{NH}_4$:		I.	II.
J	= 59.03 %	59.3	58.9 %
O	= 14.89 „	15.1 a. d. Diff.	15.5 „ a. d. Diff.
Fl	= 17.67 „	17.2	17.3 „
NH_4	= 8.41 „	8.4	8.3 „
100.00 %		100.0	100.0 %

3. Rubidiumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Rb}$.

Das Rubidiumdifluorjodat ist gleichfalls, wie Herr Dr. ZIRN-GIEBL berichtet, isomorph mit dem Kaliumsalz.

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9855 : 1 : 1.4423.$$

Beobachtete Formen: $a \{100\}$, $b \{010\}$, $c \{001\}$, $r \{101\}$, $s \{102\}$, $p \{112\}$, $q \{011\}$.

Die Krystalle sind die gleichen wie die des Kaliumsalzes.

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$r : c = (101) : (001)$	* $55^\circ 16'$	—
$p : c = (112) : (001)$	* $45^\circ 10'$	—
$q : c = (011) : (001)$	$54^\circ 44'$	$54^\circ 52'$

Axenebene = $b \{010\}$.

Spitze Bisectrix $\perp c(001)$.

Axenwinkel cc 60° in Luft.

Dispersion gering $v < \rho$.

Doppelbrechung negativ.“

Analyse.

- 0.4351 g Substanz lieferten 0.2071 g Rb_2SO_4 = 30.5 % Rb.
 0.4572 g „ „ 0.1216 g CaFl_2 = 12.9 % Fl.
 0.2493 g „ verbrauchten 53.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 44.9 % J.

Berechnet für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Rb}$:

J = 44.94 %

O = 11.34 „

Fl = 13.45 „

Rb = 30.27 „

100.00 %

Gefunden:

44.9 %

11.7 „ a. d. Diff.

12.9 „

30.5 „

100.0 %

4. Cäsiumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Cs}$.

Läfst man eine Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich zunächst jodsäurereichere Krystalle (s. unten) und dann erst diejenigen des Cäsiumdifluorjodats aus. Dieses besitzt, wie Herr Dr. ZIRN-GIEBL uns freundlichst mitteilt, eine vom Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsals abweichende Form:

„Krystallsystem: Rhomb. hol.

$$a : b : c = 1.1765 : 1 : 0.5603.$$

Beobachtete Formen: a (100), b (010), m (110), n (210), s (101), r (011), ρ (031), p (111), o (131).

Die Krystalle sind stängelig nach der c -Axe und tafelig nach a (100). Sie haben keine Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalz, weshalb Dimorphie vorliegen dürfte.

	Beobachtet:	Berechnet:
$s : s = (101) : (\bar{1}01) =$	$50^\circ 57'$	—
$s : p = (101) : (111) =$	$26^\circ 50'$	—
$a : p = (100) : (111) =$	$67^\circ 24'$	$67^\circ 26'$
$a : m = (100) : (110) =$	$49^\circ 32'$	$49^\circ 38'$

Axenebene = c (001).Stumpfe Bisectrix $\perp a$ (100).“**Analysen:**

I. 0.2591 g Substanz verbrauchten 47.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 38.8 % J.

0.3958 g Substanz lieferten 0.0904 g $\text{CaFl}_2 = 11.1$ % Fl.

0.3872 g „ „ 0.2133 g $\text{Cs}_2\text{SO}_4 = 40.5$ % Cs.

II. 0.4335 g Substanz verbrauchten 78.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 38.4$ % J.

0.4335 g „ „ zur Sättigung der freien Säure der wässrigen Lösung 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; da dem Salz neutrales Cäsiumjodat zu Grunde liegt, kommt der ganze Säuregehalt auf Rechnung des Fluorwasserstoffes, jene 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KOH entsprechen 11.5 % Fl.

0.1815 g Substanz lieferten 0.0995 g $\text{Cs}_2\text{SO}_4 = 40.3$ % Cs.

Berechnet		Gefunden:	
für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Cs}$:		I.	II.
J	= 38.48 %	38.8	38.4 %
O	= 9.70 „	9.6 a. d. Diff.	9.8 „ a. d. Diff.
Fl	= 11.52 „	11.1	11.5 „
Cs	= 40.30 „	40.5	40.3 „
<hr/>		<hr/>	
100.00 %		100.0	100.0 %

In Verfolgung der oben erwähnten Beobachtung, daß sich aus einer Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure zunächst jodsäurereichere Krystalle,¹ als dem Difluorjodat entspricht, ausscheiden, wurde gefunden, daß aus einer Lösung von Cäsiumdijodat in Fluorwasserstoffsäure ein fluoriertes Cäsiumdijodat erhalten wird, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Fluor vertreten sind. Dieses Salz ist im Gegensatz zu den fluorierten einfachen Jodaten krystallwasserhaltig; aber die Krystalle verschiedener Darstellung zeigten wechselnden Wassergehalt, und wir sind noch damit beschäftigt, die Bedingungen für die Bildung eines Salzes mit konstantem Wassergehalt festzustellen. Wir werden seiner Zeit über das Verhalten der sauren Cäsiumjodate, sowie auch der sauren Rubidiumjodate gegen Fluorwasserstoffsäure im Zusammenhang berichten.

5. Natriumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$.

Läßt man bei der Darstellung dieses Salzes eine Lösung von Natriumjodat in Fluorwasserstoffsäure verdunsten, so scheidet sich zuerst Natriumfluorid und dann das Difluorjodat in dünnen, sechseitigen, zerbrechlichen, stets miteinander verwachsenen Täfelchen aus. Die Kryställchen gestatteten keine kristallographische Untersuchung. Im übrigen entspricht das Natriumdifluorjodat vollkommen dem Kaliumsalze.

Analysen.

I. 0.7449 g Substanz lieferten 0.2538 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 11.1\%$ Na.
 0.7486 g „ „ 0.2529 g $\text{CaFl}_2 = 16.5\%$ Fl.
 0.2417 g „ verbrauchten 65.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 57.5 % J.

II. 0.2216 g Substanz lieferten 0.0740 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 10.8\%$ Na.
 0.4077 g „ „ 0.1389 g $\text{CaFl}_2 = 16.6\%$ Fl.
 0.3993 g „ verbrauchten 109.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 57.8 % J.

¹ Diese Krystalle zeigten keine einheitliche Zusammensetzung.

Berechnet	Gefunden:	
für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$:	I.	II.
J = 57.69 %	57.5	57.8 %
O = 14.55 „	14.9 a. d. Diff.	14.8 „ a. d. Diff.
Fl = 17.27 „	16.5	16.6 „
Na = 10.49 „	11.1	10.8 „
100.00 %	100.0	100.0 %

Fluorierte Jodate von den Metallen, welche schwerlösliche Fluoride bilden, ließen sich auf diese Art nicht darstellen; es scheiden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf deren Jodate die betreffenden Fluoride aus, während Jodsäure in Lösung geht (nachgewiesen beim Calcium-, Baryum- und Nickeljodat). Ebensowenig läßt sich das schwerlösliche Silberjodat durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure fluorieren, es zeigte sich nach mehrtägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert. Auch beim Versetzen einer Lösung von Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure mit einer solchen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure wird fluorfreies Silberjodid gefällt.

Über die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure schreibt A. DITTE:¹ „Jodsäure wird von Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt; erwärmt man zum Sieden, so verflüchtigt sich das Jod und bei genügendem Überschuss von Fluorwasserstoffsäure verschwindet alle Jodsäure; ist dies nicht der Fall, so scheidet sich ein Teil der Jodsäure unverändert wieder aus.“ Nach unseren Beobachtungen löst sich die Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure (von 20—60 %) leicht auf, und es findet auch beim Erwärmen keine Zersetzung statt. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so scheidet sich die Jodsäure allmählich warzenförmig und frei von Fluor wieder aus. Die Jodausscheidung, welche DITTE beobachtete, wird wohl einer reduzierenden Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein.

Was die Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor in den Perjodaten betrifft, so hatten unsere Versuche, wie bereits erwähnt, ein negatives Ergebnis.

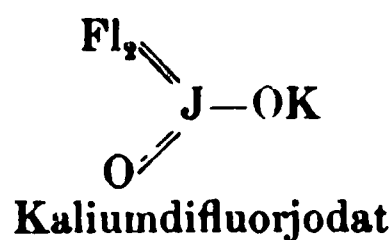
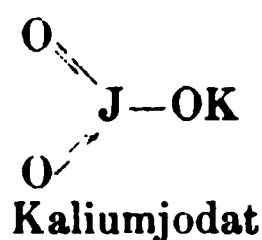
¹ *Ann. Chim. Phys.* (1870) [4] 21, 37. DITTE fügt noch hinzu, daß er später noch weiter hierüber berichten werde, wir konnten aber in seiner II. Abhandlung über Jodate (*Ann. Chim. Phys.* (1890) [6] 21, 145) nichts diesbezügliches finden.

Auch mit dem Kaliumsalz der Bromsäure und Chlorsäure haben wir Versuche angestellt, gelangten jedoch auch hier nicht zu fluorierten Salzen. Kaliumbromat zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure teilweise in Brom und Sauerstoff; Kaliumchlorat krystallisiert unverändert wieder aus.

Was die Konstitution der beschriebenen Fluorjodate betrifft, so kann man sie, entsprechend der bei den Fluormolybdänanen, $\text{MoO}_2\text{Fl}_4\text{K}_2$, Fluorarsenaten, AsOFl_4K , etc. üblichen Auffassung, daß diese Doppelsalze der Oxyfluoride MoO_2Fl_2 , AsOFl_3 mit Kaliumfluorid vorstellen, als Doppelsalze des Jodoxyfluorids Jo_2Fl mit Alkalifluorid ansehen, z. B.:



Indessen scheint es uns im vorliegenden Fall ebenso berechtigt und zudem einfacher, anzunehmen, daß in den Difluorjodaten 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt ist und daß ihnen demgemäß die Formel



zukommt. Auch die zwischen dem Kalium-, Ammonium- und Rubidiumdifluorjodat einerseits und dem Ammoniumjodat andererseits bestehende Isomorphie (s. S. 31) kann man in diesem Sinne deuten.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Prof. Dr. HILGER) der kgl. Universität, 15. Januar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Über Fluormanganite.

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

NICKLES¹ erhielt durch Schütteln von ätherischem Mangantetrachlorid mit Fluorwasserstoffsäure eine braune Flüssigkeit, welche er als eine Lösung von Mangantetrafluorid in Fluorwasserstoffsäure ansah; fügte er zu dieser braunen Flüssigkeit Kaliumfluorid, so fiel ein rosenrotes krystallinisches Pulver nieder, daß er als Kaliumfluormanganit, MnFl_6K_2 , ansprach.

Später wies indessen CHRISTENSEN² nach, daß dieses vermeintliche Kaliumfluormanganit ein Doppelsalz vom Mangantrifluorid mit Kaliumfluorid von der Formel $\text{MnFl}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorstelle, und daß man durch Auflösen von auf verschiedene Weise dargestelltem Mangansuperoxyd — nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Manganoxydoxydul oder durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Salpetersäure — in Fluorwasserstoffsäure und Fällen der Lösung mit Kaliumfluorid stets das rosenrote Mangantrifluorid-Kaliumfluorid und keine Verbindung des vierwertigen Mangans erhält.

Im Folgenden sei die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kaliummanganat und auf Kaliummanganit, welches durch Zersetzung von Manganat mit Wasser dargestellt wurde, beschrieben.

Kaliummanganat³ löst sich in etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure unter starker Erwärmung mit tief violettroter Farbe

¹ *Compt. rend.* (1867) **65**, 107; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] **2**, 500.

² *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] **35**, 67.

³ Dieses wurde nach ASCHOFF („Die Übermangansäure u. s. w.“, Berlin 1861, S. 15; *Gmelin-Kraut* [6. Aufl.] [2] **2**, 506) durch Kochen einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat mit Kalilauge von 1.33 spez. Gew. dargestellt; das ausgeschiedene Salz wurde auf Thon getrocknet.

auf. Konzentriert man diese Flüssigkeit (oder hat man sogleich eine genügende Menge Manganat gelöst), so scheidet sich beim Erkalten ein mit Prismen von Kaliumpermanganat vermisches, gelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus. Die Fluorwasserstoffsäure hatte also das Manganat, wie zu erwarten, in Permanganat und Mangansuperoxyd gespalten. Das Kaliumpermanganat erwies sich als frei von Fluor; wie oben in der Abhandlung über die Fluorjodate (S. 38) mitgeteilt wurde, scheiden sich auch die Perjodate aus ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ein dem Manganheptoxyd entsprechendes Oxyfluorid hat übrigens WÖHLER¹ durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumpermanganat und Calciumfluorid mit Schwefelsäure als gelben Dampf erhalten, der von Wasser in Übermangansäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wurde. Der gelbe Körper konnte ein Derivat des Mangansuperoxyds sein, und wir versuchten daher, ihn in reinem Zustande zu gewinnen. Da er in Fluorwasserstoffsäure schwerer löslich ist, als das Kaliumpermanganat, lassen sich beide durch Behandlung damit trennen; der gelbe Körper bleibt schliesslich allein zurück. Er lässt sich aus heißer Fluorwasserstoffsäure umkrystallisieren und bildet dann goldgelbe, durchsichtige Kryställchen von bis 1 mm Durchmesser; unter dem Mikroskope erschienen sie als Würfel mit abgestumpften Ecken und als durchaus einheitlich. Der qualitativen Untersuchung zufolge bestand das Salz aus Mangan, Fluor und Kalium; mit Salzsäure entwickelte es Chlor. Bei der quantitativen Analyse konnten aber keine übereinstimmenden Werte erhalten werden und außerdem zeigte sich stets ein Fehlbetrag. Es stellte sich heraus, daß dies einem Gehalte des Körpers an Silicium zuzuschreiben war; letzteres war vermutlich durch das Manganat in das Fluorid gelangt und wahrscheinlich als Kieselfluorkalium in wechselnder Menge (vielleicht in isomorpher Mischung) damit zusammenkrystallisiert. (Zum Nachweis der Kieselsäure wurde das Salz mit verdünnter Natriumkarbonatlösung in sehr geringem Überschuß in der Wärme zersetzt, das Gemenge von ausgeschiedenem Mangansuperoxydhydrat und Kieselsäure abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure erhitzt; dabei scheidet sich die Kieselsäure ab.) Da wir vermuteten, daß das Kaliummanganat die Quelle für die Kieselsäure bilde, versuchten wir, das gelbe Salz direkt durch Auflösen von Kaliummanganit in Fluorwasserstoffsäure darzustellen.

¹ *Pogg. Ann.* 9, 619; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] 2, 500.

Dieses wurde durch Zersetzung des Manganats mit viel kaltem Wasser unter Einleiten von Kohlensäure bereitet und gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist in kalter Fluorwasserstoffsäure wenig löslich, aber durch längeres Erwärmen läßt sich doch, besonders wenn die Fluorwasserstoffsäure reichlich mit Kaliumfluorid versetzt wurde, eine größere Menge davon in Lösung bringen. Aus der bei mäßiger Wärme konzentrierten Flüssigkeit krystallisierte wiederum das gelbe Salz aus, und zwar frei von Silicium; allerdings ist die Ausbeute sehr klein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Fluorwasserstoffsäure wurde es in schönen Kryställchen und ganz rein erhalten. Die Analyse zeigte, daß in dem Salze das von NICKLES irrtümlicherweise in seinem roten Salze vermutete Kaliumfluormanganit, MnFl_6K_2 , vorliegt.

Analysen.

Zur Bestimmung des Mangans und Kaliums wurde das gepulverte Salz in einer Platinschale mit verdünnter schwefliger Säure bis zur völligen Reduktion des Mangans zu Oxydulsalz digeriert, die schweflige Säure durch Erwärmen vertrieben, das Mangan mit Ammoniumsulfid gefällt, das Mangansulfür wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, und aus der Lösung das Mangan mit Natriumkarbonat gefällt. Das Mangankarbonat wurde gewaschen, geglüht und das Manganoxydoxydul gewogen. Im Filtrat wurde das Kalium als Sulfat bestimmt. — Das Fluor wurde nach der ROSE'schen Methode bestimmt. Dazu wurde das Salz durch längeres Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung zersetzt, die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrierte Flüssigkeit mit Essigsäure gerade sauer gemacht, dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschuß versetzt und Calciumchlorid hinzugefügt. Mit dem Gemenge von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde weiter, wie oben bei den Fluorjodaten (S. 68) beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Mangans wurde das fein gepulverte Salz mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumjodid in verschlossener Flasche bei gelinder Wärme etwa 1 Stunde stehen gelassen, und dann das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{30}$ -norm. Natriumthiosulfat titriert.

- I. 0.1526 g Substanz lieferten 0.0470 g $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 22.2\%$ Mn.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.1088 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 32.0\%$ K.
 0.3269 g Substanz lieferten 0.3049 g $\text{CaFl}_2 = 45.4\%$ Fl.
 II. 0.3295 g Substanz lieferten 0.1004 g $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 22.9\%$ Mn.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.2332 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 31.8\%$ K.
 0.1642 g Substanz lieferten 0.1536 g $\text{CaFl}_2 = 45.5\%$ Fl.

Berechnet		Gefunden:	
für MnFl_6K_2 :		I.	II.
Mn	= 22.28 %	22.2	22.9 %
Fl	= 46.07 „	45.4	45.5 „
K	= 31.65 „	32.0	31.8 „
	100.00 %	99.6	100.2 %

0.1839 g Salz I verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 43.5 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; dies entspricht 15.0% wirksamem Fluor; für MnFl_6K_2 berechnen sich 15.36% wirksames Fluors. Dieses verhält sich demnach zum Mangan wie 1.96:1, das Salz leitet sich also vom Mangantetrafluorid ab.

0.3165 g vom Salz II verbrauchten unter denselben Umständen 75.4 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 15.1\%$ wirksamem Fluor (berechnet 15.36%). Es verhält sich somit das wirksame Fluor zum Mangan wie 1.91:1.

Das Kaliumfluormanganit bildet sehr kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen. Herr Prof. Dr. P. GROTH hatte die Güte, die Krystalle von Herrn H. ZIRNGIEBL messen zu lassen; dieser berichtet darüber wie folgt:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6414.$$

Die honiggelben Krystalle bestehen aus Pyramide und Basis und sind tafelig nach letzterer. Obwohl sie sehr klein waren, gaben sie doch recht gute Reflexe. Sie zeigen im Konoskop ein einaxiges Bild auf c (0001).

Beobachtete Formen: c (0001), p ($10\bar{1}1$).

	Gemessen:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1) : (0001) =$	$62^\circ 11'$	—
$pp = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$52^\circ 27'$	$52^\circ 29'$

Spaltbarkeit unvollkommen nach c (0001).

Doppelbrechung schwach, negativ.

Ätzfiguren auf c (0001) zeigen ein Hexagon zweiter Stellung.“

Erhitzt man das Salz auf dem Platinblech oder im Reagensröhrchen, so wird es rotbraun, nimmt aber, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte, beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Erhitzt man stärker, so verflüchtigt sich, unter dem Einfluß der Feuchtigkeit der Luft, Fluorwasserstoff und der Rückstand wird violett. Bei sehr starkem Erhitzen im Platinfingertiegel wird es unter fortwährender Abgabe von Fluorwasserstoff grauschwarz, und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Manganoxydoxydul und Kaliumfluorid. Dabei konnten Spuren eines aus Kaliumjodid Jod freimachenden Gases nachgewiesen werden.

Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch in der Siedehitze. Ebenso wirken die Alkalien und die Alkalikar-

bonate, in Lösung geht in diesem Fall Alkalifluorid. Salzsäure löst in der Kälte mit tief dunkelbrauner Farbe; schon bei schwachem Erwärmen der Lösung entwickelt sich Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte unter Entwicklung von Fluorwasserstoff mit dunkelbrauner Farbe; erwärmt man, so verflüchtigen sich außer Fluorwasserstoff noch Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird gebläut), und man erhält eine violette Lösung. (Das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid löst sich nach CHRISTENSEN schon in kalter Schwefelsäure mit amethystvioletter Farbe.) Beim Behandeln des Salzes mit Salpetersäure scheidet sich Mangansuperoxyd ab, und gleichzeitig verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; in Lösung geht dabei kein Mangan im Gegensatz zu dem Mangantrifluorid-Kaliumfluorid. Phosphorsäure löst das Salz mit braunroter Farbe (das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid wird davon nach CHRISTENSEN mit rotvioletter Farbe gelöst). In Eisessig ist das Salz unlöslich; verdünnte Essigsäure bewirkt Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Oxalsäure in wässriger Lösung wird sogleich zur Kohlensäure oxydiert, Indigolösung entfärbt. Wasserstoffsuperoxyd wird milchig getrübt und rasch tritt Entwicklung von Sauerstoff auf, auch ohne Zusatz von Salzsäure; der Rückstand nimmt eine rötliche Farbe an.

Das Kaliumfluormanganit läßt sich, wie schon erwähnt, aus Fluorwasserstoffsäure (von etwa 40 %) umkrystallisieren. Die verdünnte Lösung ist gelb, die konzentrierte dunkelbraun; ist sie weinrot, so ist ein Teil des Mangans reduziert, wohl infolge einer Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure mit organischer Substanz.

Löst man das durch Zersetzen von Kaliummanganat mit kaltem Wasser dargestellte Mangansuperoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure, welche mit Rubidiumfluorid versetzt ist, so erhält man das Rubidiumfluormanganit, MnFl_6Rb_2 . Es bildet wie das Kaliumsalz sehr kleine, gelbe, sechseitige Täfelchen. Über seine Krystallform teilt uns Herr Dr. H. ZIRNGIEBL das folgende freundlichst mit:
„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6185.$$

Beobachtete Formen: $c(0001)$, $p(10\bar{1}1)$.

Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes vollständig.

	Beobachtet:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1) : (0001) =$	$61^\circ 51'$	—
$pp = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$52^\circ 21'$	$52^\circ 19'$

Doppelbrechung schwach, negativ.“

Auch in seinem chemischen Verhalten ist es ein Analogon des Kaliumfluormanganits.

Analyse.

I. 0.1056 g Substanz verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 6.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat = 11.13 % wirksamem Fluor.

II. 0.0574 g Substanz verbrauchten unter denselben Umständen 10.15 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Natriumthiosulfat = 11.18 % wirksamem Fluor.

Berechnet	Gefunden:	
für MnFl_6Rb_2 :	I.	II.
Wirksames Fluor = 11.17 %	11.13	11.18

Auch ein Ammoniumsalz scheint zu existieren, doch erhielten wir es nicht frei von Kalium (in isomorpher Vertretung des Ammoniums). Dagegen liefs sich ein Natriumsalz auf diese Weise nicht darstellen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dafs aus den Mutterlaugen der Fluormanganite ein braunviolettes, kurzprismatisches Salz auskrystallisiert, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Die beschriebenen Fluormanganite sind die ersten bis jetzt dargestellten krystallinischen Halogenverbindungen vom vierwertigen Mangan; man kennt zwar durch die Untersuchungen von CHRISTENSEN¹ und FRANKE² das Mangantetrachlorid, aber es ist nur in ätherisch-salzsaurer Lösung bei tiefer Temperatur erhalten worden.

Das Kalium(rubidium)fluormanganit gehört zu den bei vielen vierwertigen Elementen auftretenden Verbindungen vom Typus des Kieselfluorkaliums, des Kaliumtellurbromids und des Kaliumplatinchlorids.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] 35, 67.

² *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] 36, 38.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Professor Dr. HILGER) der kgl. Universität, 15. Januar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bezw. Kaliumbismutat.

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

Über das Verhalten der Wismutsäure, bezw. der Bismutate gegen Fluorwasserstoffsäure scheinen bis jetzt keine Untersuchungen ausgeführt worden zu sein. Die Wismutsäure konnte, ähnlich der Arsensäure,¹ der Antimonsäure¹ und der Bleisäure² (PbO_4H_4), zur Bildung fluorierter Derivate geneigt sein. Bei den hierüber angestellten Versuchen fanden wir, daß ein höheres Wismutfluorid in fluorwasserstoffsaurer Lösung existiert, aber wir konnten weder es selbst, noch ein Derivat davon in reinem (krystallisiertem) Zustande isolieren.

Die Darstellung reiner, von Wismuttrioxyd freier, Wismutsäure ist bekanntlich trotz der vielen hierüber ausgeführten Untersuchungen³ noch immer ziemlich schwierig. Wir bereiteten die Säure nach der von den meisten Autoren angewendeten Methode, nämlich durch Einwirkenlassen von Chlor auf in konzentrierter Kalilauge verteiltes Wismuttrioxyd. Dabei wurden die von P. MUIR⁴ angegebenen Maßregeln eingehalten, weil auf diese Weise auch A. HILGER und VAN SCHERPENBERG⁵ reine Wismutsäure darzustellen vermochten. Es gelang uns indessen nicht, auf diesem Wege ein von Trioxyd freies Präparat zu erhalten.

Es wurde nun die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure, einmal auf die mit Salpetersäure vom Alkali befreite Wismutsäure,

¹ MARIGNAC, *Am. Chem. Pharm.* 145, 239.

² B. BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* (1894) 7, 1.

³ Siehe *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] 2, 1000.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* (1881) 39, 22. *Gmelin-Kraut* l. c.

⁵ *Mitteil. aus dem Erlanger Pharmaz. Institut* (1889) 2, 4.

sodann auf das alkalihaltige, durch Waschen mit warmem Wasser von den Chloriden und Chloraten gereinigte Produkt, welches hauptsächlich Kaliummetabismutat darstellt, untersucht.

Übergießt man Wismutsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Es entwickeln sich unter Erwärmung Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird stark gebläut); das rotbraune Pulver wird ziemlich rasch hellgelb und infolge Überganges in Wismuttrifluorid schliesslich weiß.

Fügt man jedoch auf -10° abgekühlte Fluorwasserstoffsäure zu der Wismutsäure und erhält man das Gemisch während der Dauer der Einwirkung auf dieser Temperatur, so findet nur eine ganz geringe Gasentwicklung statt, und die Wismutsäure behält längere Zeit ihre rotbraune Farbe bei. Allmählich wird sie indessen lockerer und löst sich dann teilweise; etwa nach 2 Stunden ist der Rückstand gelb. Gießt man die Lösung davon ab und trocknet ihn im Vakuum über Ätzkali, so wird er weiß und enthält dann kein Wismut mehr in fünfwertiger Form. Die farblose Lösung besaß stark oxydierende Eigenschaften: Sie machte aus Kaliumjodid Jod, aus Salzsäure Chlor frei, verwandelte Alkohol sogleich in Aldehyd und zerstörte organische Substanz (Filtrierpapier) sehr rasch; durch Spuren einer Manganverbindung färbte sie sich violettrot. Eiskaltes Wasser fällte aus ihr rotbraune Wismutsäure. Wir vermuteten daher, daß ein höheres Wismutfluorid, etwa Pentafluorid, in der Lösung enthalten sei, und versuchten, es selbst oder ein Doppelsalz davon zu isolieren, was indessen nicht gelang. Läßt man die Lösung im Vakuum über Ätzkali verdunsten, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, der nur aus Fluorverbindungen des dreiwertigen Wismuts besteht. Einige Male wurde allerdings am Rande der Platinschale eine rotbraune Ausbildung beobachtet, welche mit Salzsäure Chlor entwickelte; sie war aber frei von Fluor und bestand demnach aus Wismutsäure. Um eventuell ein Doppelsalz zu erhalten, wurde die Lösung mit Kaliumfluorid versetzt und im Vakuum verdunstet; es hinterblieb aber wiederum das Fluorid des dreiwertigen Wismuts.

Fügt man Äther oder Wasser zu der Lösung, so wird fluorfreie Wismutsäure niedergeschlagen. Die Fällung mit Äther verläuft folgendermaßen: Beim Durcheinanderrühren der farblosen, fluorwasserstoffsäuren Lösung mit eiskaltem Äther entreißt dieser der wässrigen Fluorwasserstoffsäure Fluorwasserstoff,

und es tritt nach mehrmaligem Erneuern des Äthers zuerst eine rotbraune Trübung und dann ein voluminöser Niederschlag auf. Durch Reiben kann dieser zu raschem Absetzen gebracht werden und er wird durch wiederholtes Waschen mit Äther feinpulverig. Der getrocknete rotbraune Körper erwies sich als frei von Fluor. Eine Bestimmung des Gehaltes des Körpers an Wismutsäure ergab, daß dieser ebenso groß war, wie in dem ursprünglichen, zur Lösung benutzten Präparate:

0.1194 g der ursprünglichen Wismutsäure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 6.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 71.8 % Bi_2O_3 .

0.1185 g des aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 6.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 71.3 % Bi_2O_3 .

Gießt man die kalte fluorwasserstoffsäure Lösung in sehr viel kaltes Wasser, so wird die Flüssigkeit tief rotbraun, bleibt aber zunächst durchsichtig. Nach einiger Zeit entsteht jedoch eine flockige Ausscheidung, die sich allmählich feinpulverig absetzt. Auch dieser Körper erwies sich als frei von Fluor, und sein Gehalt an Wismutsäure war nur wenig niedriger als der des ursprünglichen Präparates:

0.1824 g der ursprünglichen Säure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 72.2 % Bi_2O_3 .

0.1356 g des gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 71.4 % Bi_2O_3 .

Die rotbraune Wismutsäure löst sich also in sehr kalter Fluorwasserstoffsäure farblos — vermutlich als Fluorid — auf und läßt sich aus dieser Lösung mit Wasser oder Äther unverändert wieder ausfällen.

Wie die Wismutsäure verhält sich im allgemeinen auch das Kaliumbismutat gegen Fluorwasserstoffsäure, nur wurde bei der Fällung der fluorwasserstoffsäuren Lösung mit Äther ein höheres Wismutoxyd mit einem beträchtlichen Gehalte von Alkali und Fluor erhalten, welches letzteres dem Körper im Gegensatz zu dem aus der Lösung der Wismutsäure gefällten durch Waschen mit Äther nicht entzogen werden konnte. Der hell braunrote, pulverförmige Körper konnte entweder ein mit Kaliumfluorid verbundenes Wismutoxyfluorid oder ein Gemenge von Kaliumfluorid mit Wismutsäure sein. Die erstere Annahme wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß der Körper

beim Kochen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten seine Farbe verändert und dunkelbraun wird, was bei der Wismutsäure nicht der Fall ist, und ferner dadurch, daß Wasser, womit man den Körper kocht, Fluorwasserstoff aufnimmt; beides ist am einfachsten als Folge der Zersetzung eines Oxyfluorids zu erklären. Beim Erwärmen des Pulvers mit Schwefelsäure verflüchtigen sich Fluorwasserstoff und Sauerstoff (Ozon), im übrigen verhält es sich wie Wismutsäure. Bei der quantitativen Analyse zeigte es sich, daß die aus verschiedenen Präparaten dargestellten Oxyfluoride ungleiche Zusammensetzung besaßen und daß sie namentlich nicht das gesamte Wismut in fünfwertiger Form enthielten. Dies rührt daher, daß das Ausgangsmaterial mit Wismuttrioxyd in wechselnder Menge verunreinigt war, das sich in der Fluorwasserstoffsäure gleichfalls löste, bei der Fällung mit Äther als Oxyfluorid niedergeschlagen wurde und sich dann dem Oxyfluorid beimengte.

Aus den beschriebenen Erscheinungen kann man schließen, daß das Wismut, aufer mit dem Sauerstoff, auch mit dem Fluor eine Verbindung bildet, in der es mehr als dreiwertig, vermutlich fünfwertig, auftritt.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Prof. Dr. HILGER) der kgl. Universität, 15. Januar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Referate 1899.

Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz, von W. RAMBAY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3111—3121.)

In dem hochinteressanten, vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag zeigt Verf., welche Überlegungen das Suchen nach den neuentdeckten Gasen veranlaßt haben. Die merkwürdige Beobachtung Lord RAYLEIGH's, daß der aus der Atmosphäre gewonnene Stickstoff eine etwas größere Dichte besitzt, als der aus Stickstoffverbindungen dargestellte, hat zur Entdeckung des Argons geführt. Die Suche nach einer Verbindung des Argons hatte die Auffindung des Heliums zur Folge, und die Frage nach dem Atomgewicht des Argons und des Heliums gab den Anlaß zum Forschen nach weiteren noch unbekannten gasförmigen Elementen. Die Dichte des Argons war gleich 20, die des Heliums gleich 2 gefunden worden; das Verhältnis der spezifischen Wärme $\left(k = \frac{c_p}{c_v}\right)$ hatte sich bei beiden Gasen zu 1.66 ergeben. Hieraus zog man den Schluß, daß Argon sowie Helium einatomig seien, daß ihnen also die Atomgewichte 40 und 4 zukämen. (Nach der Gastheorie muß bei einatomigen Gasen k ca. 1.667 betragen, während bei Gasen mit zusammengesetzten Molekeln k beträchtlich kleinere Werte hat; vgl. NERNST, II. Aufl., S. 206 f. Ref.). Von vielen Seiten ist gegen jene Schlussfolgerung Einspruch erhoben worden; Verf. zeigt nun, daß das periodische System, falls man Argon und Helium mit den Atomgewichten 40 und 4 einordnet, erkennen läßt, daß ein Element mit dem Atomgewicht ca. 20 noch unbekannt ist. Da die Auffindung eines solchen Elementes durchaus zu gunsten der Ansicht des Verf. sprechen würde, hat derselbe zunächst in uranhaltigen Mineralien, welche das Helium geliefert hatten, sodann in Meteoriten und in Mineralwässern nach dem unbekannten Element geforscht. Nachdem diese Versuche erfolglos geblieben waren, prüfte Verf. größere Mengen von Argon auf einen etwaigen Gehalt eines noch nicht bekannten Gases. Es hatte sich gezeigt, daß die Dichte des Argons immer etwas

größer ausgefallen war, als sie nach der Ansicht des Verf. über die Stellung dieses Elementes im periodischen System, welche ein Atomgewicht von etwa 38 erfordert, betragen sollte. Aus einer Quantität Argon, welches durch Befreien eines Liters flüssiger Luft von O und N erhalten war, liefs sich ein Gas isolieren, welches die Dichte 22.5 zeigte. Dasselbe repräsentiert demnach nicht das gesuchte Element, ist aber doch von grossem Interesse und soll noch näher untersucht werden. Es wurde als Krypton bezeichnet; besonders bemerkenswert ist, dafs die Wellenlänge der grünen Linie im Spektrum des Kryptons sich auffallend nahe an derjenigen des Nordlichts befindet (5570 statt 5571). — Nunmehr wurde versucht, aus dem leichteren Teil des Argons ein neues Gas zu isolieren. Die zu diesem Zweck unternommenen höchst mühsamen Versuche waren von glänzendem Erfolg gekrönt; es wurde zunächst ein Gas mit der Dichte 14.67 ($k=1.66$) erhalten, aus welchem sich ferner ein Gas mit der Dichte 9.76 isolieren liefs. Dieses wurde Neon genannt und, da es noch mit Helium verunreinigt war, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen. Die Dichte betrug alsdann 10.04—10.19; es stellt demnach dieser Körper thatsächlich das gesuchte Element dar! — Über die anderen Begleiter des Argons in der Luft macht Verf. einige interessante Mitteilungen. Die schwereren Fraktionen der Luft enthalten zunächst ein noch ziemlich rätselhaftes Gas, das Metargon, welches die Eigentümlichkeit besitzt, mit Sauerstoff gemischt unter dem Einflufs des elektrischen Funkens bei Gegenwart von Kalilauge das „Swan-Spektrum“, d. h. dasjenige des Kohlenoxyds, zu zeigen. Das schwerste aller erhaltenen Gase, das Xenon, ergab in noch stark verunreinigtem Zustande die Dichte 32.5; möglicherweise entspricht es einem Element vom Atomgewicht 81—83 (Dichte gleich 40.5—41.1), welches im periodischen System gut Platz finden würde. — Zum Schluß zeigt Verf. noch, dafs das Argon in seinen Eigenschaften durch die Gegenwart aller dieser Gase nicht sonderlich verändert wird; während rohes Argon die Dichte 19.94 zeigte, war die des sorgfältig gereinigten Gases 19.96. Auf die interessanten experimentellen Angaben näher einzugehen, ist leider nicht möglich; es ist leicht begreiflich, dafs bei der Trennung der neuen Elemente grofse Schwierigkeiten zu bekämpfen waren; die Überwindung derselben bedeutet im Verein mit den genialen Erwägungen, welche den Anlaß zum Forschen auf diesem Gebiete gegeben haben, einen Triumph für die Wissenschaft.

Schaum.

Über weitere Salze der Überchromsäure, von O. F. WIEDE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3139—3143.)

Während die Salze der Überchromsäure mit fixen Alkalien leicht zersetzlich sind, bilden, wie Verf. früher (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1278 und 31, 516) gezeigt hat, Stickstoffbasen, wie Ammoniumhydroxyd, Pyridin und Anilin, schön krystallisierende und verhältnismässig beständige

Verbindungen mit Überchromsäure. In der vorliegenden Mitteilung beschreibt Verf. einige weitere Salze dieser Säure mit Stickstoffbasen, welche durch Zusatz der Basen zu der ätherischen Lösung der Überchromsäure unter Kühlung als krystallinische Niederschläge erhalten würden. Tetramethylammoniumsalz, $\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$, braun-violett, zerfällt allmählich unter Hinterlassung von Bichromat. Beim Erhitzen giebt es Sauerstoff ab; das entstehende Bichromat verbrennt unter Funkensprühen. Trimethylaminsalz (nicht analysierbar), schwarzes Krystallpulver, explodierte bei Zimmertemperatur äußerst heftig im Platintiegel auf der Wage. Chinolinsalz, $\text{CrO}_5\text{H.C}_9\text{H}_7\text{N}$; blaue Blättchen; l. in Ä., Bzl. Chlf., CS_2 , Acetessigester; nl. in W., CCl_4 , A., Lg. Verpufft beim Erhitzen; Rückstand Cr_2O_3 . Piperidinsalz, $\text{CrO}_5\text{H.NHC}_5\text{H}_{10}$; dunkelviolette Krystallmasse; l. nur in W. Zerfällt beim Erhitzen mit hellem Knall.

Schaum.

Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd, von G. ERLWEIN und TH. WEIL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3158—3159.)

Die Verf. haben gefunden, daß das m-Phenylendiamin in alkalischer Lösung durch Ozon in einen roten Farbstoff übergeführt wird, während Sauerstoff auf die alkalische Lösung des Diamins nur langsam, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure gar nicht farbstoffbildend einwirken. Als Reagenz benutzen die Verf. eine frischbereitete Lösung von 0.1—0.2 g salzsaurem Diamin in 90 ccm Wasser und 10 ccm 5%iger Natronlauge. 0.08 mg Ozon färben im Verlauf von 5 Sekunden 25 ccm dieser Lösung gelbbraun. Ähnlich wie das m-Phenylendiamin verhalten sich auch das o- und das p-Derivat; doch ist die m-Verbindung ihrer Billigkeit wegen vorzuziehen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Schaum.

Reine Platinmetalle im Handel, von F. MYLIUS und R. DIETZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3187—3193.)

Die Bemühungen der Technik um die Reinigung der Platinmetalle sind, wie die Verf. durch genaue Untersuchungen in der phys.-techn. Reichsanstalt festgestellt haben, von gutem Erfolg gekrönt worden. Untersucht wurden gegossene Stäbe von Platin, Palladium, Iridium und Rhodium, welche die Firma W. C. HERÄUS in Hanau hergestellt hatte. Platin (D. 21.4) enthält in 5 g keine nachweisbaren Verunreinigungen. Palladium (D. 11.9) ergab einen Gehalt von 0.05% Platin. Iridium (D. 22.4) enthält 0.15% Platin und eine Spur Ruthenium. Rhodium (D. 12.6) ist sehr umständlich zu reinigen, wurde jedoch — abgesehen von 0.05% Platin — in reinem Zustande dargestellt. Über Ruthenium und Osmium bemerken die Verf., daß ersteres im Knallgasgebläse, letzteres im elektrischen Ofen schmelzbar ist. Die Existenz der flüchtigen Peroxyde dieser Metalle gestattet, dieselben leicht zu reinigen. Als Anhang ist der Mitteilung eine Zusammenstellung charakteristischer Reaktionen für die

einzelnen Metalle der Platingruppe beigefügt, welche keinen genauen Scheidungsprozeß darstellen soll, dem Analytiker aber ermöglicht, sich über die Anwesenheit der einzelnen Metalle zu orientieren. Das Nähere muß im Original eingesehen werden. *Schaum.*

Über Reduktionsvorgänge in Gegenwart von Palladium, von N. ZELINSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3203—3205.)

Verf. überzieht durch Schwefelsäure blank gemachtes feinkörniges Zink in einer angesäuerten Palladiumchlorürlösung mit Palladiummohr. Das so erhaltene Zink-Palladium wird zum Teil mit Alkohol bedeckt, alsdann tropfenweise konz. HCl zugegeben. Sobald das Palladiummohr mit Wasserstoff gesättigt ist und Wasserstoff gasförmig zu entweichen beginnt, werden abwechselnd kleine Mengen der zu reduzierenden Substanz und konz. HCl zugegeben. Auf diese Weise haben sich Bromide und Jodide cyclischer Alkohole reduzieren lassen, auf welche sich keine andere Reduktionsmethode mit Erfolg anwenden ließ. *Schaum.*

Über das Wismutoxydul, von R. SCHNEIDER. (*Journ. pr. Chem.* 58, 562—576.)

Vor 45 Jahren hat Verf. durch Reduktion von Wismutsalzen mittels Zinnchlorür ein grauschwarzes Pulver hergestellt, welches er auf Grund der analytischen Ergebnisse etc. als Wismutoxydul angesprochen hat. Später hat H. SCHIFF die Angaben des Verf. bestätigt. Vor kurzem haben VANINO und TREUBERT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1113—1118 und 2267—2572) den Beweis zu erbringen gesucht, daß das Wismutoxydul des Verf. ein Gemisch von Wismutoxyd und metallischem Wismut sei. Verf. weist diese Behauptung zurück, indem er darauf hinweist, daß VANINO und TREUBERT seiner Vorschrift, bei der Reduktion einen Überschufs von Zinnchlorür auszuschließen, zuwidergehandelt haben, indem sie bei einem Versuch 3 Mol. SnCl_2 auf 1 Mol. Bi_2O_3 anwandten, bei einem anderen die Wismutsalzlösung langsam zu der alkalischen Zinnchlorürlösung zufließen ließen. Bei einem Überschufs von Zinnchlorür muß aber, wie Verf. selbst in seinen älteren Arbeiten ausgeführt hat, Reduktion zu metallischem Wismut eintreten. Die Versuche von VANINO und TREUBERT vermögen also die Angaben des Verf. keineswegs zu widerlegen. *Schaum.*

Über Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden, von KARL SCHAUM. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 316—319.)

Bildet man aus zwei unangreifbaren Elektroden (Platin) ein Element, dessen eine Elektrode von a Grammionen eines mehrwertigen Ions und b Grammionen des durch Reduktion aus diesem entstehenden Ions mit geringerer Wertigkeit umspült wird, während auf der anderen Seite diese Ionen mit den Konzentrationen a' und b' vorhanden sind, so ergibt sich

aus der Betrachtung des osmotischen Vorganges beim Durchgang der Elektrizitätsmenge ϵ_0 die elektromotorische Kraft des Elementes

$$\pi = \frac{RT}{n\epsilon_0} n l \frac{c_i c_o'}{c_i' c_o},$$

worin n die Ladungsdifferenz zwischen den Oxyd- und Oxydulionen, c_i und c_i' die Konzentration der Oxyd-, c_o und c_o' die Konzentration der Oxydulionen bezeichnen. Messungen an Ketten aus Ferri- und Ferrocyankalium ergaben gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach dieser Formel berechneten Werten. Schaum.

Über ein neues Quecksilbervoltameter, von L. GURWITSCH. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 319—322.)

Verf. beschreibt ein Voltameter, welches mit Genauigkeit und Einfachheit der Handhabung die Anwendbarkeit zum Messen von Strömen verschiedenster Stärke verbindet. Ein solcher Apparat muß sowohl im Haupt- als im Nebenschluß angewandt werden können; dies erfordert, daß der Widerstand des Apparates unter allen Umständen konstant bleibt, demnach die Oberflächengrößen und der Elektrodenabstand unveränderlich sind. Das vom Verf. konstruierte Quecksilbervoltameter genügt diesen Anforderungen; die abgeschiedene Quecksilbermenge wird nicht dem Gewicht, sondern dem Volumen nach bestimmt. Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse werden durch langsames Rühren ausgeglichen. Widerstandsänderungen der Lösung infolge von Temperaturschwankungen (Temperaturkoeffizient positiv) werden durch Vorschalten eines Metallwiderstandes (Temperaturkoeffizient negativ) von geeigneter Länge ausgeglichen. Vergleichende Versuche mit Silber- und Kupfervoltametern zeigten, daß das Voltameter des Verf. Fehler von höchstens 0.3 % ergibt. Schaum.

Über einen neuen Akkumulator, von H. BORNTRÄGER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 324.)

Verf. stellt auf elektrochemischem Wege aus Bleiglätte und Mennige resp. Bleikarbonat mit Hinzunahme von Säuren einen feinverteilten Bleischwamm her, welcher zu Platten gepreßt wird, indem der Druck auf den Rändern der Platte und den inneren Carrés 100 Atmosphären, auf den übrigen Feldern dagegen nur 5—10 Atmosphären beträgt. Der Rahmen besteht alsdann aus sehr dichtem, gut leitendem Blei, die Felder aus sehr porösem, aber festem Bleischwamm. Zur Erzeugung von positiven Platten werden die nötigen Platten mittels Bleielektroden durch den Strom umgewandelt und enthalten das Superoxyd in sehr feiner Verteilung, besitzen aber sehr gutes Leitungsvermögen. Nach Versuchen des Verf. haben die gepreßten Platten fast die doppelte Kapazität als ungepreßte. Schaum.

Über die Entfernung des Bleisulfates und Aufarbeitung der Bleirückstände in Akkumulatoren-Fabriken, von H. BORNTRÄGER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 325.)

Zur Aufarbeitung des Bleisulfates aus Akkumulatoren empfiehlt Verf. Ausfällen des Bleis durch Zink in salzsaurer Lösung und Umsetzung des Zinksulfates mit Baryumchlorid, da auf diese Weise lauter brauchbare Produkte (Pb , ZnCl_2 , BaSO_4) erhalten werden. *Schaum.*

Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett, von W. FRESSENIUS und L. GRÜNHUT. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 38, 31—33.)

Die Verf. machen auf die für Untersuchungen von blauen Durchschreibepapieren wichtige Erscheinung aufmerksam, daß Berlinerblau bei Gegenwart von Öl oder Ölsäure mit wasserfreiem Äther oder Chloroform (nicht mit Petroläther) eine intensiv blaue Lösung giebt. *Schaum.*

Über die Zuverlässigkeit der BÖTTCHER'schen Methode zur Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure, von M. PASSON. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 3.)

Über die Absorption kleiner Mengen von Kohlendioxyd, welche in großen Gasvolumen enthalten sind, von F. MARBOUTIN, A. PECAUL und M. BOUSSY. (*Bull. Soc. Chim.* [1899] [3] 21, 3—5.)

Völlige Befreiung der atmosphärischen Luft von Kohlendioxyd erreichten die Verf. auf folgendem Wege. Die Luft trat in kleinen Blasen von 0.3 cm Durchmesser in ein 80 cm langes und 1.1 cm weites, fast horizontal liegendes Rohr ein, welches mit 2%iger Kalilauge gefüllt war. Die Luftzufuhr wurde so geregelt, daß jede Blase 15—20 Sekunden mit der Flüssigkeit in Berührung blieb; im Verlauf von einer Stunde gingen ca. 4 Liter Luft durch das Rohr. Ein zweites, gleiches Absorptionsrohr wurde hinter das erste gelegt; es ergab sich, daß in diesem zweiten Rohr keine Absorption von Kohlendioxyd mehr stattgefunden hatte, selbst nicht nach dem Durchgang von 200 Litern Luft, daß also im ersten Rohr bereits die Luft völlig vom Kohlendioxyd befreit wurde. Quantitative Bestimmungen, welche in mehreren Tabellen zusammengestellt sind, ergaben einen Gehalt von durchschnittlich 0.031 Liter Kohlendioxyd in 100 Litern Luft. An Stelle der Kalilauge kann auch Baryumhydroxydlösung angewandt werden.

Schaum.

Die Bedeutung der Ionisation für die Giftwirkung der Metallsalze; Kupfersulfat und Penicillium glaucum, von L. MAILLARD. (*Bull. Soc. Chim.* [1899] [3] 21, 26—29.)

Die Untersuchungen von PAUL und KRÖNIG (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 414) haben den Beweis erbracht, daß die Giftwirkung einer Salzlösung nicht sowohl von dem absoluten Gehalt an Salz, sondern von der Konzentration der Ionen abhängig ist. Verf. hat gefunden, daß in einer Lösung

von Kupfersulfat und Ammoniumsulfat, welche Albumin enthielt, innerhalb weniger Wochen reichliche Mengen von *Penicillium glaucum* auftraten. Da man gewöhnlich Kupfersulfat als Gift für niedere Pilze ansieht, vermutet Verf. daß im vorliegenden Fall der Zusatz von Ammoniumsulfat infolge der durch Vermehrung der SO_4 -Ionen erfolgten Verminderung an Cu-Ionen die Lebensfähigkeit des *Penicillium* begünstigt habe. Verf. stellte Nährlösungen von wechselndem Gehalt an Kupfer- und Ammonsulfat her und fand seine Vermutung, daß sich innerhalb einer bestimmten Zeit umso mehr *Penicillium* bildet, je geringer der Gehalt an Cu-Ionen war, bestätigt. Um die nicht wahrscheinliche Annahme, daß das Ammonsalz als Nährstoff wirke, zu widerlegen, will Verf. bei späteren Untersuchungen Natriumsulfat verwenden. *Schaum.*

Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase, von A. LADENBURG und C. KRÜGEL. (Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 46—49.)

Die Verf. bestimmten das spez. Gewicht der flüssigen Luft durch Feststellung der Gewichtsabnahme von Glasstäben, deren spez. Gewicht genau ermittelt war, mit Hilfe der MOHR'schen Wage. Gleichzeitig wurde der Gehalt der flüssigen Luft an Sauerstoff nach einem von LADENBURG modifizierten BRUNSEN'schen Verfahren festgestellt. Es wurden 3 Bestimmungen ausgeführt: die erste mit möglichst frischer, eben kondensierter flüssiger Luft, die zweite mit flüssiger Luft, welche einige Zeit, die dritte mit flüssiger Luft, welche 3 Tage gestanden hatte, sodafs also der Stickstoff abgedunstet war. Folgende Zahlen wurden erhalten:

	Spez. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I.	0.9951	53.83 %
II.	1.029	64.2 ..
III.	1.112	93.6 ..

Aus den Zahlen geht hervor, daß flüssige Luft leichter ist als Wasser, ferner daß die sauerstoffärmste flüssige Luft über 50 % enthält und daß der Luftrückstand, der aus ziemlich reinem Sauerstoff besteht, schwerer ist, als der ganz reine flüssige Sauerstoff, dessen spez. Gewicht zu 1.105 bis 1.108 ermittelt wurde.

Auch die Gasdichte dieses Rückstandes ist höher, als die des Sauerstoffes 1.125 gegenüber 1.1056. Verf. erklärt dies durch die Anwesenheit von Kohlendioxyd oder von Krypton?

Aus den angeführten Zahlen berechnet Verf. die Dichte der vorläufig nicht darstellbaren eigentlichen flüssigen Luft mit 20.9 % Sauerstoff zu 0.87—0.90. Stickstoff würde (graphisch extrapoliert) ein spez. Gewicht von etwa 0.84 haben, was der OLZEWSKI'schen Zahl 0.85 sehr nahe kommt. — Nach der gleichen Methode wurde das spez. Gewicht von flüssigem Äthylen zu 0.6586 beim $\text{Fp.} - 169^\circ$ und zu 0.5710 beim $\text{Kp.} - 105.4^\circ$ bestimmt. — Analoge Versuche am Methan sollen noch ausgeführt werden. *Schaum.*

Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens,
von S. AVERY und B. DALES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32,
64—68.)

Die Verf. haben festzustellen gesucht, welchen Einfluß Beimengungen auf die elektrolytische Bestimmung des Eisens haben. Es zeigte sich, daß der Eisenniederschlag vornehmlich durch Kohlenstoff verunreinigt ist, dessen quantitative Bestimmung durch Verbrennung geschah. Drei Methoden der elektrolytischen Eisenbestimmung wurden angewandt und waren die Resultate folgende: 1. Bei der Bestimmung des Eisens in Ammonoxalatlösung (PARODI und MASCAZZINI; CLASSEN) enthielt der Eisenniederschlag 0.15—0.5 % Kohlenstoff. 2. Bei der Bestimmung in citronensaurer Lösung (SMITH) enthielt der Niederschlag 1.2—5 %. 3. Bei der Bestimmung in Ammonmetaphosphatlösung (MOORE) zeigte der Niederschlag 0.2—0.5 % Verunreinigungen, welche außer Kohlenstoff auch Phosphor enthielten. Die MOORE'sche Methode giebt nach Verf. gleichmäßigere Resultate als die beiden anderen, auch ist weniger Gefahr vorhanden, daß sich Eisenoxydulverbindungen abscheiden.

Schaum.

Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums, von R. DIETZ. II. Studien über die Löslichkeit der Salze. Aus der phys.-techn. Reichsanstalt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 90—96.)

Da die bisher ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der Chloride des Zn und des Cd nur selten Rücksicht auf den Krystallwassergehalt des Bodenkörpers genommen haben, hat Verf. eine große Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen der darstellbaren Hydrate jener Metalle ausgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind graphisch sowie tabellarisch dargestellt. Im folgenden sind die Umwandlungspunkte benachbarter Phasen angegeben.

Salz	U.-P.	Salz	U.-P.
ZnCl ₂ + 3H ₂ O	— 5°	ZnBr ₂ + 3H ₂ O	— 8°
ZnCl ₂ + 2 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 7°	ZnBr ₂ + 2H ₂ O	+ 35°
ZnCl ₂ + 2H ₂ O	+ 13°	ZnBr Anhydr.	
ZnCl ₂ + 1 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 19°		
ZnCl ₂ + 1H ₂ O	+ 23°	CdCl ₂ + 4H ₂ O	— 5°
ZnCl ₂ Anhydr.		CdCl ₂ + 2 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 34°
		CdCl ₂ + 1H ₂ O	
ZnJ ₂ + 2H ₂ O	± 0°	CdBr ₂ + 4H ₂ O	+ 36°
ZnJ ₂ Anhydr.		CdBr ₂ + H ₂ O	

Schaum.

Die Löslichkeit einiger Metallnitrates, von R. FUNK. III. Studien über die Löslichkeit der Salze. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 96—106.)

Verf. hat Löslichkeitsbestimmungen an einer großen Anzahl von Nitraten ausgeführt. Die Ergebnisse sind graphisch und tabellarisch dar-

gestellt. Von Einzelheiten sei erwähnt, daß die Kurve des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ einen rückläufigen Ast hat, d. h. es lassen sich gesättigte Lösungen herstellen, welche weniger Wasser enthalten als der Bodenkörper und welche als Lösungen des letzteren in der wasserfreien Substanz aufgefaßt werden können. Das gleiche ist beim $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ der Fall. Alle untersuchten Metallnitrate (d. h. die von Mg, Zn, Cd, Cu, Fe, Co, Ni und Mn) bilden ein Hydrat mit $9\text{H}_2\text{O}$; ebenso alle, außer demjenigen des Cd, ein Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$. Außer der Löslichkeit wurden noch die Gefrierpunktskurven ermittelt. Im folgenden sind die Umwandlungspunkte benachbarter Phasen angegeben.

Salz	U.-P.	Salz	U.-P.
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-18°	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-12°
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-18°	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-16°
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$+36^\circ$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$+55^\circ$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	$+1^\circ$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$+25^\circ$
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-20°	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-22°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$+24.5^\circ$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$+55^\circ$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	

Schaum.

Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen,
von F. GABELLI. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 253—261. Ferrara.)

Abgesehen vom Wasser sind in der Kryoskopie bisher nur ganz wenige anorganische Lösungsmittel, und auch diese nur in vereinzelten Fällen, angewandt worden; es sind dies der Phosphor, gewisse niedrigschmelzende Metalle, das Monochlorjod, das Stickstofftetroxyd, das Schwefelsäuremonohydrat, das Glaubersalz und das Hexahydrat des Magnesiumchlorids. Ferner hat RAOULT einzelne Bestimmungen mit Zinnbromid als Lösungsmittel ausgeführt. Verf. sucht durch näheres Studium das kryoskopische Verhalten dieses Körpers festzustellen, ob derselbe einer allgemeineren Anwendung fähig sei. Das von KAHLBAUM bezogene Produkt schmolz nach einmaliger Krystallisation bei 29.45° und erwies sich in diesem Zustand als genügend rein. Da das Zinnbromid Wasser anzieht, arbeitete Verf. zunächst in einem Strom trockner Luft, doch ergab sich, daß auch ohne diese Vorsichtsmaßregel genaue Resultate erhalten wurden. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wurde zu 280 bestimmt. Es zeigte sich, daß von organischen Substanzen vornehmlich nur Halogen-derivate ohne Reaktion in Zinnbromid gelöst werden können; während Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Tetrachlorkohlenstoff und Bromoform mit guter Übereinstimmung die angeführte Konstante ergeben, wurden bei Anwendung von Benzol und Acetophenon zu niedrige Werte erhalten.

Brom und Jod lösen sich leicht in Zinnbromid und zeigen in diesem Lösungsmittel das den Formeln Br_2 und J_2 entsprechende Molekulargewicht. Zinnchlorid und Zinnjodid geben mit Zinnbromid keine festen Lösungen, vielmehr wurden die Molekulargewichte zu klein befunden, was beim Zinnchlorid wohl auf einem geringen Wassergehalt beruht. Essigsäure, Buttersäure und Methylalkohol zeigen in Zinnbromid Assoziation. Die sehr beträchtliche molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Zinnbromids gestattet selbst bei Anwendung eines Zehntelgrad-Thermometers recht genaue Bestimmungen. *Schaum.*

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. PRUSSIA. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 113—122. Parma.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich leicht mit dem Oxyd sowie mit den Salzen des Quecksilbers. Durch Behandeln äquimolekularer Gemische der Komponenten mit Wasser (bei der HgBr_2 -Verbindung mit Alkohol) und langsames Verdunstenlassen der Lösungen stellt Verf. die Verbindungen $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgCl}_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgBr}_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ her. Außer der HgBr_2 -Verbindung sind alle in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung der $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Verbindung soll beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung metallisches Quecksilber abscheiden, diejenige der $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ -Verbindung mit Natriumhydroxyd einen Niederschlag von cyansaurem Quecksilber geben.

Da das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ durch Alkalien nicht gefällt wird, vermutet Verf., daß dasselbe kein Elektrolyt sei und findet seine Vermutung dadurch bestätigt, daß wässrige Lösungen dieses Körpers kein elektrisches Leitungsvermögen besitzen und normale Gefrierpunktserniedrigung zeigen. (Daß das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ keine elektrolytische Dissoziation zeigt, ist übrigens bekannt; $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sind z. B. in OSTWALD'S *Analytische Chem.* (2. Aufl.) S. 160 als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angeführt; es besitzt auch, wie PAUL und KRÖNIG in *Zeitschr. phys. Chem.*, 21, 414 gezeigt haben, keine erhebliche Giftwirkung. Ref.)

Hinsichtlich des toxikologischen Nachweises des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ führt Verf. an, daß die bisweilen aufgestellte Behauptung, diese Verbindung gäbe mit Kaliumhydroxyd und Ferro-Ferrisulfat nach den Ansäuren Berlinerblau, unrichtig ist; diese Reaktion tritt nur ein, wenn das Kaliumhydroxyd Halogensalz enthält; alsdann erfolgt eine Bildung von Kaliumcyanid und Halogenquecksilber. Diese Reaktion wird vom Verf. zur quantitativen Bestimmung des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ verwandt, indem nach erfolgter Umsetzung entsprechend der Gleichung $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + 2\text{NaCN}$ durch Weinsäure der Cyanwasserstoff ausgetrieben und in ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgefangen wird. Apparat und Arbeitsmethode werden eingehend beschrieben, die Resultate sind befriedigend. Nach Ansicht des Ref. präsentieren die vom Verf. beschriebenen Doppelsalze komplexe Ver-

Lösung, wodurch die Prüfung auf Al erschwert wird. Die Verf. haben diese Misstände auf folgende Weise beseitigt. Ein Teil des Phosphate enthaltenden NH_4OH -Niederschlag wird in verdünnter HNO_3 gelöst; mit dieser Lösung prüft man auf Fe (mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), auf Mn (mit PbO_2 und HNO_3) und auf Cr (durch Oxydation zu CrO_3 , mittels KMnO_4). Der größte Teil des NH_4OH -Niederschlag wird zwischen Filtrierpapier getrocknet und nach dem Verfahren von REYNOSO behandelt, dabei aber eine HNO_3 von 77 % ($d=1.427$) angewandt, weil eine solche, wie Verf. gefunden haben, das Sn nur in unlösliche Metazinnsäure überführt; eine stärkere Säure greift das Filter zu sehr an. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, das Filtrat mit NH_3 übersättigt und zum Sieden erhitzt. Den entstehenden Niederschlag prüft man in bekannter Weise auf Al; das Filtrat enthält die alkalischen Erden. — Das unlösliche Produkt, welches durch die Einwirkung von HNO_3 auf Phosphate bei Gegenwart von Sn entsteht, enthält nach den Untersuchungen der Verf. eine Phosphorzinnsäure, über welche weitere Mitteilungen in Aussicht gestellt werden. Ferner wird ein Ferrimetastannat beschrieben, welches bei der Einwirkung von HNO_3 auf Sn und Eisensalze bei Abwesenheit von Phosphorsäure entsteht.

Schaum.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 209—247.)

In der ausgedehnten Abhandlung bespricht Verf. zunächst ältere Arbeiten über den nämlichen Gegenstand, sodann die Konstitution der hydraulischen Cemente und schließlich den Chemismus der Erhärtung.

Schaum.

Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, von N. CASTORO. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 317—322.)

MIOLATI hat gefunden, daß geschmolzenes Urethan eine ganze Reihe anorganischer Salze aufzulösen vermag. Verf. sucht mit Hilfe dieses Lösungsmittels, dessen Fp. bei ca. 49° liegt und dessen molekulare Gefrierpunktserniedrigung von EYCKMANN zu 49.6 bestimmt wurde, das Molekulargewicht anorganischer Salze zu ermitteln. Die Versuchsergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Molekulargewicht:					
Salz:	Gefunden:				Berechnet:
HgCl_2	268.5	271.8	272.3		271.3
AgNO_3	173.6				170.0
CoCl_2	256.4	253.8	261.3		130
CuCl_2	271.1	276.1	263.7		134.3
CdCl_2	183.1				182.7
ZnCl_2	138.7				136.3
SnCl_2	185.8	181.5	183.4	182.9	189
MnCl_2	131.3	137.6	140.5	141.2	126

Während also HgCl_2 , AgNO_3 , CdCl_2 , ZnCl_2 und SnCl_2 das der üblichen Formel entsprechende Molekulargewicht zeigen, wurde für MnCl_2 ein zu hohes und mit steigender Konzentration zunehmendes Molekulargewicht gefunden; CoCl_2 und CuCl_2 ergaben sogar Zahlen, welche für die Formeln Co_2Cl_4 und Cu_2Cl_4 sprechen. Nach Ansicht des Verf. sind diese Abweichungen durch Assoziation zu erklären; dafür spricht das Verhalten MnCl_2 , sowie die Thatsache, daß WERNER für CoCl_2 in siedendem Piperidin einen Wert von 145 anstatt 129 und für CuCl_2 in siedendem Pyridin den normalen Wert gefunden hat. Bei diesen höheren Temperaturen soll nach Ansicht des Verf. die Assoziation gleich Null sein. Die Annahme, daß gewissen Salzen infolge von Bindungen zwischen Metallatomen nicht die üblichen, sondern verdoppelte Molekularformeln zu kommen, verwirft Verf., da keine Thatsache zu Gunsten dieser Annahme und das kryoskopische, ebullioskopische und elektrolytische Verhalten der wässerigen Lösungen dagegen spräche. Ref. muß bemerken, daß die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von BOSE und von OGG (*Zeitschr. Elektrochemie* 5, 153—177, resp. 285—311) die Existenz von Doppelmetallionen, wie Cu—Cu und Hg—Hg erwiesen haben. Es erscheint demnach fraglich, ob die vom Verf. gefundenen Abweichungen von der üblichen Molekularform nicht sowohl durch eine assoziierende Kraft des Lösungsmittels, als vielmehr durch tatsächliche Existenz von zweimetalligen Molekülen eventuell (wie beim MnCl_2 etc.) im Gleichgewichtszustand mit ihrem einmetalligen Dissoziationsprodukt zu erklären sind. Schaum.

Über Platinäthylseleninverbindungen, von J. PETRÉN. (Dissertation [Lund 1898] 96 Seiten.)

I. Einleitung. II. Platinäthylseleninverbindungen. Werden zu einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Kaliumplatinachlorür 2 Mol. Äthylselenid gegeben, so wird sofort ein gelblich-rotes Öl ausgeschieden und nachdem man 1—2 Minuten geschüttelt hat, wird die Lösung fast entfärbt und das Öl in eine feste, gelbe Masse verwandelt. Letztere wird mit Äther behandelt, wobei der Hauptteil gelöst wird. Aus der Ätherlösung scheiden sich große, rötlich-gelbe, prismatische Krystalle ab, die bei 55° schmelzen. Der in Äther unlösliche Anteil wird leicht von Chloroform aufgenommen und aus letzterem erhält man beim Verdampfen kleine, schwefelgelbe, tafelförmige Krystalle, die bei 73° schmelzen. Beide Körper haben die Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2\text{O}$ (mit Ae bezeichnen wir das Radikal Äthyl). Genau wie bei den entsprechenden Äthylsulfid- und Ammoniakverbindungen treten also zwei isomere Formen, α und β , auf (BLOMSTRAND, *Journ. pr. Chem.* [2] 27, 161). Verf. bespricht zuerst seine Versuche, die Konstitution dieser Isomeren aufzuklären und bemüht sich insbesondere, die Frage zu beantworten, welcher der zwei Verbindungen eine symmetrische und welcher eine unsymmetrische Konstitution zu erteilen sei (sowohl die BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'sche wie die WERNER'sche

Theorie läßt ja bei analogen Verbindungen eine symmetrische und eine unsymmetrische Form voraussehen). Das Verhältnis der zwei Verbindungen ist sehr merkwürdig, denn sie lassen bei der Mehrzahl der in Betracht gezogenen Reaktionen nur sehr kleine Unterschiede zu Tage kommen. So reagieren sie mit Silbernitrat, Silbersulfat und Jodkalium wesentlich in derselben Weise. Nur beim Bromkalium wurde ein sicherer Unterschied beobachtet. Die α -Verbindung giebt, auch mit überschüssigem Bromkalium, nur ein Chlorobromid. Die β -Verbindung giebt mit 1 Mol. Bromkalium dasselbe Chlorobromid wie die α -Verbindung, mit überschüssigem Bromkalium dagegen ein Dibromid. Demzufolge spricht Verf. die α -Verbindung als symmetrisch, die β -Verbindung dagegen als unsymmetrisch an. Letztere ist die unbeständigere; sie geht in Lösung allmählich, beim Schmelzen sofort in die α -Verbindung über. Eine Wahl zwischen den BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen und den WERNER'schen Formeln wird nicht getroffen.

A. Verbindungen des zweiwertigen Platins. (Platoverbindungen.)

1. α -Verbindungen. Chlorid (Formel s. oben). In organischen Lösungsmitteln leicht löslich, Schmelzpunkt 55° . Molekulargewicht nach der Gefrierpunktmethode 593 bzw. 540. Durch alkoholisches Kali wird das Chlorid nicht angegriffen. — Chlorbromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{ClBr}$. Darstellung s. oben. Rote, monosymmetrische Krystalle (wenn im folgenden das Krystallsystem erwähnt wird, so bedeutet das, daß im Original eine vollständige krystallographische Messung sich befindet). Schmelzpunkt 65° . — Chlorjodid. Aus dem Chlorid mit 1 Mol. Jodkalium. Tiefrot. Schmelzpunkt 37° . — Chloronitrat. Aus dem Chloride und 1 Mol. alkoholischem Silbernitrat. Ziemlich unbeständig. — Bromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_2$. Aus dem α -Nitrat mit Bromkalium oder aus Kaliumplatinbromür und Äthylselenid, bei deren Vermischen es sofort ausfällt. Dasselbe Bromid wird aus dem β -Chloride mit überschüssigem Bromkalium erhalten. In Alkohol ziemlich schwer löslich, in Äther und Chloroform dagegen leicht löslich. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 75° . Molekulargewicht gefunden 638 statt 629. — Bromjodid. Aus der Lösung des Bromids mit Jodkalium gefällt. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 67° . — Jodid. Am besten aus dem Chlorid oder Bromid mit Jodkalium. Schwerer löslich. Rot, monosymmetrisch.

2. β -Verbindungen. Bildung s. oben; auch durch Behandeln von α -Chlorid mit Äthylselenid, wodurch vorübergehend wahrscheinlich $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_4\text{Cl}_2$ entsteht, das aber bald wieder in Äthylselenid und β -Chlorid zerfällt. In Äther fast unlöslich, in Chloroform leicht löslich. Schwefelgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 73° . — Sulfat. Aus dem Chlorid und Silbersulfat. — Nitrat. Aus dem Chlorid und Silbernitrat. Hellgelb, deliqueszen. Schmelzpunkt 54° . Giebt mit Chlorkalium β -Chlorid. — Nitrit. Aus Nitrat oder Sulfat und Kaliumnitrat. Besser aus Kaliumplatonitrit und Äthylselenid. Grobse, wasserhelle Krystalle. Schmelzpunkt 145° . — Rhodanid. Aus Sulfat und Rhodankalium. Gelb. Schmelzpunkt 63° . — Neutrales Chromat.

3. Doppelsalze. $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)\text{Cl}_2$, PtCl_2 . Aus α -Platoäthylseleninchlorid und Kaliumplatinchlorür. Schwer lösliche, rote Tafel. Wird bei 130° zu schmelzen, zersetzt. — $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)\text{Br}_2$, PtBr_2 . Aus α -Platoäthylseleninbromür und Kaliumplatinbromür. Schwer löslich. Wird bei 130°, zu schmelzen, zersetzt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 984. Als Lösungsmittel diente Bromoform, dessen molekulare Erweichungspunktsenkung gleich 135.8 gefunden wurde — $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2$. 4. Di- und Monodiseleninverbindungen. Die oben beschriebenen α - und β -Chloride nehmen energisch noch 2 Mol. Äthylselenid auf und die dabei gebildeten Diseleninverbindungen sind in Wasser löslich, können aber nicht isoliert werden. Wenn man die wässrige Lösung mit Silbernitrat behandelt, so wird Chlorsilber ausgeschieden; das in der Lösung bleibende Diseleninsulfat zerfällt beim Erwärmen in 1 Mol. Äthylselenid und Platinmonodiäthylseleninsulfat, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{SO}_4$. In Wasser und Äthanol unlöslich, in Chloroform schwer löslich. Gelblich weiß. Schmelzpunkt 70°. $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_3\text{Cl}_2$, PtCl_2 . Aus vorstehendem Salze und Kaliumplatinchlorür. Auch auf anderen Wegen darstellbar. Gelb. Schmelzpunkt 102°. Molekulargewicht gefunden 1002, berechnet 943. — 5. Verbindungen des vierwertigen Platins. (Platinverbindungen.) Die oben beschriebenen Platoäthylseleninsalze nehmen in Chloroformlösung leicht 2 Mol. Halogen auf und geben Platinsalze. Gleichgültig, ob man von α - oder β -Platoverbindung ausgeht, erhält man dasselbe Salz; Isomerie ist nicht vorhanden. Verf. meint, daß dies auch bei Platinäthylseleninverbindungen der Fall sei und hebt hervor, daß die Behauptung LINDBERG'S (Jahresschrift der Universität Lund [1888] 27), wonach bei den Platinsalzen Isomerie auftritt, auf sehr unsicheren Gründen ruht. Verf. ist der Ansicht, daß das Verhalten der Platinäthylseleninverbindungen sich besser der WEBNER'schen als der BLOMSTRAND-JØRGENSEN'schen Theorie anpaßt; die vier Halogenatome werden alle, aber nur sehr langsam, durch gelöstes Silber entfernt. (Gegen die Äußerung des Verf., daß die Reaktion mit Silbernitrat, weil sie sehr langsam verläuft, wahrscheinlich keine Ionenreaktion sei, muß sich Ref. verwahren; die Schlußfolgerung ist natürlich verfrüht, da ja die Ursache einfach die sein kann, daß der Dissoziationsgrad klein ist. In obiger Weise spricht sich der Verf. auch an anderen Stellen der Arbeit aus und steht in der That in dieser Hinsicht gar nicht allein, denn man trifft bei mehreren Autoren denselben unberechtigten Schluß, namentlich bei Betrachtung organischer Reaktionen.) — Chloroplatinäthylseleninchlorid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_4$. Aus α - oder β -Platoäthylseleninchlorid und Chlor oder aus Platinchlorid und Äthylselenid. Gelbe, asymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 186°. — Bromchlorid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 182°. — Jodochlorid. Schwarze Nadelchen. Schmelzpunkt 120°. — Bromplatinäthylseleninchlorobromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{ClBr}_3$. Rote, monosymmetrische Prismen. Schmelzpunkt 179°. — Jodoplatinäthylseleninchlorjodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{ClJ}_2$.

Schwarz, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 148° . — Bromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_4$. Rot, asymmetrisch. Schmelzpunkt 184° . — Jodobromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_2\text{J}_2$. Schwarz, asymmetrisch. Schmelzpunkt 145° . — Bromoplatinäthylseleninbromojodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_3\text{J}$. Schwarz, asymmetrisch. Schmelzpunkt 165° . — Jodoplatinäthylseleninbromojodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{BrJ}_3$. Grünschwarz, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 146° . — Jodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{J}_4$. Grünschwarz, monosymmetrisch. Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. — Bromonitrit, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$. Hellrot, asymmetrisch. Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. — Jodonitrit. Schwarzgrün. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. — Nitrat. Nicht krystallisierbar. — Dihydroxyloplatinäthylseleninnitrat, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$. Aus vorstehendem Salze durch Kochen mit Wasser. Gelblich weißes Pulver. Schmelzpunkt etwa 148° .

III. Platinaäthylsulfinseleninverbindungen. Nach drei Methoden darstellbar: 1. durch Einwirkung eines Gemisches von Sulfid und Selenid auf Platinsalz; 2. aus Platosulfverbindungen und Selenid; 3. aus Platoseleninverbindung und Sulfid. A. Verbindungen des zweiwertigen Platins (Platoverbindungen). Nach Methode 1) erhält man α -Salze, nach 2) und 3) β -Salze. 1. α -Verbindungen. Chlorid, PtSeAe_2 , SeAe_2Cl_2 . Hochgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 86° . — Chlorobromid. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 90° . — Chlorojodid. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 95° . — Chloronitrat. Nicht krystallisierbar. — Bromid. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 102° . — Jodid. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 117° . — 2. β -Verbindungen. Chlorid, $\text{PtSeAe}_2\text{SAe}_2\text{Cl}_2$. Hellgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 81° . — Sulfat. Krystallinisch. — Nitrat. Deliquescente Krystalle. Schmelzpunkt 60° . — Nitrat. Wasserhelle Krystalle. Schmelzpunkt 182° . B. Verbindungen des vierwertigen Platins (Platinverbindungen). Aus Platoäthylsulfinseleninverbindungen und Halogenen. Chlorid, $\text{PtSeAe}_2\text{SAe}_2\text{Cl}_4$. Auch aus Platinchlorid und Äthylsulfid und Äthylselenid. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 165° . — Bromochlorid. Rote Prismen. Schmelzpunkt 165° . — Bromid. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. — Jodobromid. Monosymmetrisch. Schmelzpunkt 115° , Zersetzung bei 145° . — Jodid. Schwarzgrün, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 145° . — Bromonitrit, Rot, asymmetrisch. Schmilzt bei 134° unter Zersetzung.

IV. Platinaäthylseleninpyridinverbindungen. Nur mit Schwierigkeit darstellbar. Aus dem Doppelsalze $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_3\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ und Pyridin erhält man das Chlorid, $\text{PtSeAe}_2\text{PyCl}_2$. Nur in kochendem Alkohol oder kochendem Chloroform löslich. Feine gelblich-weiße Nadelchen. Schmelzpunkt 137° . Wahrscheinlich eine β -Verbindung. — Jodid. Rote Krystalle. Schmelzpunkt 143° . Wahrscheinlich eine α -Verbindung, weil leichter löslich als das Chlorid und das Bromid.

V. Schlussbemerkungen. Aus diesen mag folgendes hervorgehoben werden. Sämtliche Platoverbindungen, mit Ausnahme eines Sulfats, krystallisieren wasserfrei. (Das ist auch mit sämtlichen Platinverbindungen

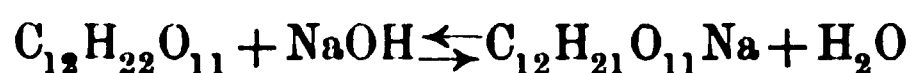
der Fall. Ref.) Die reinen Seleninverbindungen sind beständiger als die Sulfinseleminverbindungen und diese wiederum beständiger als die reinen Sulfinverbindungen. Platosalze sind löslicher als Platinsalze. In Chloroform sind sämtliche Körper löslich. β -Salze sind schwerer löslich als α -Salze. Die Seleninsalze schmelzen bei niedrigerer Temperatur als die Sulfinseleminsalze und diese wiederum bei tieferer Temperatur als die reinen Sulfinsalze. Zuletzt werden gewisse krystallographische Regelmäßigkeiten nachgewiesen. Palmaer.

Die Einwirkung der Nicht-Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat, von C. KULLYREN.
(*Bihang til Vet. Acad. Handl.* [Stockholm 1898] 24, Abt. II, Nr. 3, 26 Seiten.)

Die im Titel angedeutete Frage wird experimentell untersucht und die Resultate vom theoretischen Standpunkte diskutiert. $\frac{1}{40}$ -norm. Äthylacetat wurde mittels $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlauge bei $+20.7^{\circ}$ und in Gegenwart wechselnder Mengen Nicht-Elektrolyten verseift; der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titrieren herausgenommener Proben mit $\frac{1}{40}$ -norm. Salpetersäure beobachtet. Die zur Untersuchung herangezogenen Nicht-Elektrolyte waren: Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit wurde berechnet nach der Formel $k = \frac{C_1 - C_n}{C_1 C_n (t_n - t_1)}$, wo C_1 und C_n die Konzentration der Base (und folglich auch des Äthylacetats) nach den Zeiten t_1 und t_n bedeuten. Als Mittel einer größeren Zahl von Beobachtungen wurden folgende Ziffern erhalten, wobei zu erinnern ist, daß ohne Zusatz von Nicht-Elektrolyt $k = 4.04$ gefunden wurde.

Zusatz: Rohrzucker.			Zusatz: Glycerin.		
Normalität	Volumprozent	k	Normalität	Volumprozent	k
des Zuckers			des Glycerins		
$\frac{1}{80}$	0.265	3.60	1.15	8.04	3.59
$\frac{1}{20}$	1.058	2.59	2.3	16.25	2.74
$\frac{1}{5}$	4.20	1.26	4.6	32.57	1.64
$\frac{1}{3}$	7.00	0.74			
$\frac{3}{4}$	15.87	0.38			
Zusatz: Methylalkohol			Zusatz: Äthylalkohol		
4.15	15.3	3.86	$2\frac{1}{4}$	12.0	3.95
8.3	30.2	2.35	$5\frac{1}{3}$	28.04	3.25
15	55.4	0.48	8	48.35	1.47
			$12\frac{4}{5}$	70.84	0.63
Zusatz: Aceton					
$1\frac{3}{4}$	12.0	4.00			
$4\frac{2}{5}$	31.88	3.47			
8	53.00	2.30			

Die Resultate werden außerdem durch eine Kurve wiedergegeben. Sämtliche untersuchte Nicht-Elektrolyte vermindern also die Reaktionsgeschwindigkeit und zwar der Reihe nach Rohrzucker (am stärksten), Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton. Besonders stark ist der Einfluß des Rohrzuckers, der bei 5 Volumprozenten k um etwa 75 % erniedrigt. Da es bekannt ist, daß Rohrzucker auf das Leitvermögen der Elektrolyte, d. h. auf Dissoziationsgrad und Ionengeschwindigkeit, keinen starken Einfluß ausübt, so muß der hier beobachtete Effekt hauptsächlich auf die Bildung von Natriumsaccharat zurückzuführen sein. Verf. weist nach, daß man aus den Versuchsdaten sogar die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



berechnen kann und dafür konstante Werte erhält. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung wird unten angeführt. Für Glycerin wird eine ähnliche Reaktion (Glyceratbildung) wahrscheinlich gemacht. Er diskutiert dann die Wirkung des Äthylalkohols, des Methylalkohols und des Acetons, bei welchem chemische Umsetzungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße stattfinden. Der Dissoziationsgrad des Natriumhydrats wird durch Zusatz von Alkoholen nicht merklich herabgesetzt, was nach den Beobachtungen von ARRHENIUS und besonders von COHEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 25, 1) zu schließen ist. Es wird des weiteren nachgewiesen, daß eine einfache Beziehung zwischen der, durch Zusatz der fraglichen Körper vermehrten, inneren Reibung der Flüssigkeit und k nicht besteht. Verf. zieht daher den Schluß, daß der Einfluß der fraglichen Nichtleiter in einer Änderung der Zahl der „aktiven Molekülen“ (Ionen) des Äthylacetats besteht. Zuletzt wird die elektrische Leitfähigkeit von $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlauge, die mit wechselnden Mengen der in Rede stehenden fünf Nicht-Elektrolyten versetzt wurde, untersucht und dabei der Nachweis geführt, daß die Leitfähigkeit des Gemisches Natronlauge und Rohrzucker in befriedigender Weise mit Hilfe der früheren berechneten Gleichgewichtskonstante für die Saccharatbildung berechnet werden konnte, wodurch wohl eben diese Saccharatbildung außer Zweifel gesetzt worden ist. Hierbei wird das molekulare Leitvermögen des Saccharationes = 23.9 angenommen. Verf. betont, daß der Schluß COHEN's (l. c.), daß der Dissoziationsgrad der Elektrolyte aus dem Leitvermögen nicht sicher zu ermitteln wäre, weil z. B. die Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart von Alkohol verlangsamt wird, obwohl Messungen des elektrischen Leitvermögens keinen Rückgang der Dissoziation angeben, deshalb gar nicht stichhaltig ist, weil eben die Versuche des Verf. zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz eines Fremdkörpers stark beeinflusst werden kann, während der Dissoziationsgrad des Elektrolyten unverändert bleibt. [Stockholmer Hochschule. Institut von ARRHENIUS.]

Palmaer.

Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden,
von G. BODMAN. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl.* [Stockholm 1898], 315—320.)

Als Beispiele echter Isomorphie citiert man bekanntlich öfters die Salze einwertigen Thalliums einerseits und die K-, Rb-, Cs-Salze anderseits, ebenso die Salze zweiwertigen Bleis einerseits und die Ca-, Sr-, Ba-Salze anderseits. Ein Blick auf das MENDELEJEFF'sche Schema lehrt nun, daß hierdurch per analogiam Isomorphie zwischen Wismutsalzen einerseits und den Sc-, Y-, La-Salzen anderseits zu erwarten ist. Zur Prüfung dieses Gedankens untersuchte der Verf. die Nitrate der betreffenden Metalle, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die reinen Nitrate der fraglichen seltenen Erden mit 6 Mol. Wasser krystallisieren, das Wismutsalz aber mit nur 5. Es wurden in der That Mischkrystalle wechselnder Zusammensetzung aus Wismutnitrat und La- und Y-Nitrat erhalten (Sc stand wohl nicht zu Gebote) und außerdem aus Bi- und Neodym-Nitrat. Von den Krystallen letzterer Art wurden Exemplare aus 6 verschiedenen Mischungen untersucht in Bezug auf Zusammensetzung und spez. Gewicht. Wenn das molekulare Verhältnis $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 = 4$ oder größer war, entsprachen die Krystalle der Formel $(\text{BiDi})(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq.}$ Wenn aber das molekulare Verhältnis $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 : \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 1.08$ oder größer war, dann hatten die Krystalle die Zusammensetzung $(\text{BiDi})\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq.}$ Der Krystallwassergehalt richtet sich somit nach der im Überschufs vorhandenen Komponente.

Palmaer.

Tholénit, ein neues Mineral, von C. BENEDICKS. (*Geolog. Foren. Förhandl.* [Stockholm 1898], 20, 308—312.)

Ein ziemlich reines, wasserhaltiges Yttriumsilikat nach der Formel $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Der als Yttererde bezeichnete Bestandteil ist nicht ganz reine Yttererde, sondern ein Gemenge von seltenen Erden mit dem mittleren Atomgewicht 98.6. Das Mineral enthält außerdem Spuren von Stickstoff und Helium. Krystallsystem monosymmetrisch, $a : b : c = 1.154 : 1 : 0.602$, $\beta = 80.2^\circ$.

Palmaer.

Über die Spektren des Praseodidyms, von S. JOBSLING. (*Bihang til Vet. Akad. Handl.* [Stockholm 1898] 23, Abt. 1, Nr. 5. 20 Seiten, mit einer Spektraltafel.)

Verf. hat von SCHÉELE (*Z. anorg. Chem.* [1898] 17, 310 und 18, 342) reine Praseodidympräparate bekommen und die Absorptions- und Emissionsspektren des Praseodidyms in genauer Weise gemessen. Es wurde ein modernes Gitterspektroskop benutzt und die Spektren photographisch aufgenommen, wobei folglich das rote Ende des Spektrums nicht in Betracht kam. Auch wurde die Spektren mit denen anderer seltenen Erden sorgfältig verglichen. Für die Absorptionsmaxime bei Praseodidymlösungen wurden die folgenden Wellenlängen festgestellt: 7310—7300 (nach BETTENDORF), 5965, 5917, 5889—5850, 4832—4822, 4813, 4687, 4455—4445,

4435—4415, 3540—3530. Zur Untersuchung gelangten 2-, 1-, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{16}$ - und $\frac{1}{32}$ -normale Nitratlösungen. Das Studium des Emissionsspektrums wurde auf den violetten Teil des Spektrums beschränkt; die genaue Feststellung des reinen Praseodidyspektrums bot bedeutende Schwierigkeiten, die zum Teil nicht überwunden werden konnten. Jedenfalls ergaben sie einen guten Beweis für die Reinheit des fraglichen Praseodidympräparates.

Palmaer.

Über die Bildungsweise des Manganosites und des Periklas bei Långban und Nordmarken (Schweden), von HJ. SJÖGREN. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 25—32.)

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die in Rede stehenden mineralischen Oxyde (MnO.MgO) dadurch entstanden sind, daß aus verdünnten Lösungen der betreffenden Salze durch Alkalikarbonate Hydroxyde gefällt worden sind, die durch eine spätere Metamorphose in krystallisierte Oxyde übergeführt worden sind. Bei der Bildung des Manganosits muß Sauerstoff keinen Zutritt gehabt haben.

Palmaer.

Ein Transformator für elektrische Ströme, von JULIUS THOMSEN. (*Oversigt danska Vid. Selskabs Forhandl.* [1898] 97—110).

Verf. beschreibt eine ökonomische und in seinem Laboratorium bewährte Anordnung, um einen Belichtungsstrom von 110 Volt auf 8 Volt Spannung zu transformieren. Der Belichtungsstrom wird durch 48 nach einander geschaltene Bleiakkumulatoren geschickt; von je 4 Akkumulatoren wird nach einander ein Strom von 8 Volt Spannung herausgenommen, was für Elektrolysen zweckmäßig erscheint. Um die 12 Gruppen von je 4 Akkumulatoren nach einander durch die elektrolytische Zelle zu entladen, wird ein rotierender Kommutator benutzt, der durch eine Wasserturbine bewegt wird. Um Unterbrechungen in der Elektrolyse während des Überganges von einer Akkumulatorengruppe zur nächsten vorzubeugen, befindet sich in Nebenschaltung zur elektrolytischen Zelle eine Akkumulatorenbatterie von 3 Elementen („Kompensator“ genannt), die die Elektrolyse während des Wechsels der Akkumulatorengruppen in der Hauptleitung unterhält, sonst aber wegen der Polarisierung nur wenig Ströme verbraucht. Die Spannungen des Ladungs- sowie des Elektrolysierstromes können natürlich auch andere sein.

Palmaer.

Über einige Vestanamineralien, von M. WEIBULL. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 57—66.)

1. Über Vestanit, Pyrophyllit und Kaolin. 2. Krystalle von Manganapatit.

Palmaer.

Gediegenes Silber, Quecksilber, Amalgam, Zinnober aus der Grube Salk (Schweden), von H. SJÖGREN. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 21—26.)

Palmaer.

Über den sog. Valleriit, von J. PETRIN. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 183—192.)

Der sog. Valleriit hat sich als ein Gemenge von Covellin Magnetkies, Hyorotalcit, Siderit, etwas Limonit und Spinell erwiesen. *Palmaer.*

Mineralogische Notizen, von M. WEIBULL. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 50—56.)

4. Krystallisierter Albit von Nyberget, Dolarne. 5. Tafelförmiger Oligoklas von Nyberget. 6. Über Ransälit von Ransäter, Vermland. Dieses vermeintlich neue Mineral hat sich als Granat enthüllt. 7. Notiz über die optischen und krystallographischen Eigenschaften des Fluocerits. *Palmaer.*

Über einige Mineralverwachsungen, von A. G. HOYBOM. (*Bull. of the Geolog. Inst. Upsala*, [3] 2, 433—453.)

„Vielleicht wird die unten gegebene Beschreibung einiger Verwachsungen, trotz ihrer Lückenhaftigkeit, die Aufmerksamkeit mehr auf derartigen Bildungen richten und so zu weiteren Studien hierüber einige Anregung geben. Es scheint mir dies besonders mit Rücksicht darauf wünschenswert, daß die Mineralverwachsungen in manchen Fällen Einblicke in die Krystallisationsvorgänge gestalten, die auf andere Weiss nicht leicht zu bekommen sind.“ Verf. beschreibt dann ausführlich 8 Fälle von Verwachsungen; aus der Beschreibung kann jedoch kaum ein Auszug gegeben werden. *Palmaer.*

Über mechanische Störungen und chemische Umsetzungen in dem Bänderthon Schwedens, von P. J. HOLMSPISC. (*Bull. of the Geolog. Inst. Upsala* [3] 2, 412—432). *Palmaer.*

Neue Verbindungen der Halogenverbindungen des Aluminiums mit organischen Substanzen, von M. KONOWALOFF (*J.*¹ [1898] 30, 12—22.)

Äthylenbromid bildet bei der Einwirkung auf die Lösung von Bromaluminium in Schwefelkohlenstoff eine krystallinische Masse, die nach der Reinigung der Zusammensetzung $\text{AlBr}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{CS}_2$ hat. Diese Verbindung liefert bei Einwirkung auf organische Substanzen (z. B. auf Äthylbromid) organische Schwefelverbindungen (z. B. in diesem Falle $\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$). *B. Kuriloff.*

¹ J=Journal der russischen, physico-chemischen Gesellschaft.

Über die Einwürfe gegen die chemische Theorie der Lösungen, von JAKOWKIN. (*J.* 30, 28—44.)

Die sogenannte «chemische» Theorie (Ref. *Z. anorg. Chem.* 18, 385) der Lösungen hat Einwürfe von TANATAR und anderen hervorgerufen, die der Verf. zu widerlegen sucht. Nach TANATAR wäre es sehr vorteilhaft, alle Gesetze der Lösungen nach dem Schema der Dissoziation der Hydrate: $A \cdot mH_2O \rightleftharpoons A + mH_2O$ abzuleiten. TANATAR wünscht eine Hydrattheorie, und ist mit der Theorie von JAKOWKIN nicht zufrieden; JAKOWKIN aber will eine derartige Theorie nicht entwickeln. „Meine Theorie“, sagt JAKOWKIN (Seite 43) „ist «chemische» genannt, da ich eine Reaktion, die nach dem Massenwirkungsgesetze verläuft, als eine echte chemische betrachte.“ (!)

B. Kuriloff.

Eine Bemerkung über die Phosphorsäuren, von S. TANATAR. (*J.* 30, 99—103).

Es werden die Lösungs- event. Reaktionswärmen einiger Salze (z. B. $NaPO_3 + HCl$, $AgPO_3 + \frac{1}{3}H_2O + HCl$) angegeben. Der Verf. hat auch den Äthylester $C_2H_5PO_3$ als eine fette Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.230 erhalten.

B. Kuriloff.

Überuransäure und ihre Salze, von P. MELIKOFF und C. PISARZEWSKY. (*J.* 30, 103—105 Protokoll.)

Die Verf. betrachten die Überuransäure und ihre Salze als Additionsprodukte von UO_4 mit Superoxyden, z. B. $(Na_2O_2)_2UO_4 = UO_4 + 2Na_2O_2$ u. s. w.

B. Kuriloff.

Über die Schmelztemperaturerniedrigung der wässerigen Lösungen von Zinnchlorid, von A. AGAFONOFF. (*J.* 30, 127—128. Protokoll.)

Über Ammoniumsuperoxyd, von P. MELIKOFF und A. PISARZEWSKY. (*J.* 30, 214—217.)

Die Verf. haben Ammoniumsuperoxyd als eine dichte, fette Flüssigkeit durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniak in ätherischer Lösung bei 20° erhalten. Diese Flüssigkeit bildet bei -40° (*J.* 30, 226) eine krystallinische Masse. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$.

B. Kuriloff.

Versuche über die Löslichkeit von Jod und Brom in den wässerigen Lösungen verschiedener Salze, von A. JAKOWKIN. (*J.* 30, 223—324 Protokoll.)

Über die Salze der Überwolfram-, Überbor- und Übertitansäuren, von P. MELIKOFF und PISARZEWSKY. (*J.* 30, 227—228 Protokoll.)

Es wurden die Verbindungen $Na_2O_2H_2O_2WO_4$, $K_2O_2H_2O_2WO_4$, $K_2O_2H_2O_2MoO_4$ (die beiden Letzteren sind explosiv), $Na_2O_2H_2O_2MoO_4$ (fette

Fl. zersetzt -10^0), $\text{NaBo}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (monoklin. Prismen), $\text{K}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{O}_2\text{TiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Bo}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{TiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{TiO}_3\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{BaO}_3\text{TiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{ONiSO}_4$ kurz beschrieben. B. Kuriloff.

Über die Strukturisomeren in der anorganischen Chemie, von A. SABANEJEFF. (*J.* 30, 229 Protokoll.)

Über die Beziehung zwischen Reduktion, Elektrolyse und Einwirkung des Lichtes auf die Kohlensäure, von A. BACH. (*J.* 30, 297—302).

Die Bildung der Ameisensäure bei der Elektrolyse sehr verdünnter wässriger Lösungen hat noch N. BEKETOFF (*J.* [1894] 321) beobachtet. Nach dem Verf. kann man die Elektrolyse durch das Schema $3\text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ (die Bildung des Formaldehyds) darstellen, Dieselbe Reaktion giebt die Einwirkung des Lichtes (A. BACH, *Compt. Rend.* 116, 1145), wie auch die Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff (Einwirkung des Palladiumwasserstoffes) wieder.¹ B. Kuriloff.

¹ Der Ref. bittet die Verf. von Abhandlungen, Dissertationen etc. (in russischer Sprache) an seine Adresse: B. B. KURILOFF, St. Petersburg Wassiliowsky Ostr., 10. Linie, 13. Gymnasium K. MAY, zu senden. Nur in diesem Falle ist es möglich, über sämtliche Publikationen zur rechten Zeit zu referieren.

Berichtigung.

Im Referat Bd. 19, S. 343: **Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen** von A. SABANEJEFF ist der Anfang folgendermaßen richtig zu stellen: Der Verf. stellt, angeregt durch die Behauptung von HANTZSCH (*Lieb. Ann.* 292, 340), daß kein sicher beglaubigtes Beispiel für Strukturisomerie anorganischer Verbindungen bisher vorliege, das unterphosphorigsaure Hydroxylamin etc. Vergl. ferner A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* 17, 480) und A. HANTZSCH (*Z. anorg. Chem.* 19, 106). Rosenheim.

Bücherschau.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von H. ERDMANN. XXVI und 756 Seiten mit 276 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1898. Preis geb. 18 M.)

Das reich und gut ausgestattete Buch erinnert beim ersten Aufschlagen an das früher so viel verbreitete Lehrbuch von GORUP-BESANEZ. Nicht nur, daß viele der sehr zahlreichen und guten Figuren dieselben geblieben sind, auch die sonstige äußere Einrichtung ist die nämliche. Aber auch inhaltlich, sowohl in der Umgrenzung des Stoffes, wie in der Art der Darstellung haben beide Bücher eine große Ähnlichkeit.

Der Referent hat dem alten, anorganischen GORUP-BESANEZ stets ein dankbares Andenken bewahrt, denn durch dessen Studium lernte er schon als Schüler die Chemie kennen und lieben. Er will sich deshalb bemühen, dem Buche auch im neuen Gewande zunächst seine besten Seiten abzugewinnen.

Der Autor war sichtlich und mit bestem Erfolge bemüht, das experimentelle Material auch der neuesten Entdeckungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie mit möglichster Vollständigkeit zusammenzutragen. Das ist dankbar anzuerkennen, und diese Thatsache verleiht dem Buche seinen Wert. Man könnte fast sagen, der Autor ist hier, geleitet durch eine ausgesprochene Vorliebe gerade für diese Dinge etwas zu weit gegangen, jedenfalls viel weiter, als es der sonstigen Umgrenzung des Stoffes entspricht (siehe z. B. Argon, Fig. 92). Der Autor hat es sich ferner angelegen sein lassen, die Anwendung der Chemie auf das tägliche Leben weitgehend zu berücksichtigen, und in dieser Hinsicht bietet er weit mehr, als man sonst in derartigen Lehrbüchern zu finden gewohnt ist. Zu rühmen ist auch die Anführung zahlreicher geschichtlicher und statistischer Daten.

Neben diesen starken Seiten besitzt das Buch nun aber leider auch eine ganze Anzahl schwacher. Zunächst erscheint es dem Referenten nicht glücklich, ein Lehrbuch der Chemie mit einer langatmigen Einleitung anzufangen, in die alle möglichen und unmöglichen Theorien und Gesetze hineingepfropft werden, mit denen der Lernende doch nichts anzufangen weiß. Diese Dinge werden mit viel geringerer Mühe und mit viel mehr

Nutzen aufgenommen, wenn man sie da bringt, wo sie wirklich gebraucht werden. Geradezu komisch aber für ein Lehrbuch der Chemie wirken die ersten Seiten mit den Belehrungen über das römische und arabische Zahlensystem. Hätte der Verfasser hierfür einen kleinen Abschnitt über den kritischen Gebrauch von Decimalstellen geschrieben, so hätten seine Leser und er selbst etwas davon gehabt, man würde den Erfolg bei den Atomgewichtstafeln haben beobachten können. Was nun diese anbetrifft, so finden wir zwei derselben, eine bezogen auf $H=1$ und eine auf $O=1$. Die rationelle, bezogen auf $O=16$, welche bekanntlich von der durch die Berliner Chemische Gesellschaft eingesetzten Kommission einstimmig gewählt wurde, fehlt sonderbarer Weise.

Die hauptsächlichste und hervorstechendste Schwäche des Buches nun aber ist der Standpunkt, von dem aus der Verfasser seinen Stoff darstellt. Nach einer im Vorwort gebrauchten Wendung hätte man eine Darstellung auf rein wissenschaftlicher, moderner Grundlage erwarten dürfen. Die zahllosen Errungenschaften, welche die allgemeine Chemie während der letzten Jahrzehnte zu verzeichnen gehabt hat, hat ganze Lehrgebiete der anorganischen Chemie umgestaltet. Die Auffassung vom Wesen und Verhalten der zahlreichsten und schon deshalb wichtigsten anorganischen Substanzen, der Salze, ist eine von Grund aus andere geworden, hier haben sich die durchgreifendsten und deshalb interessantesten Gesetzmäßigkeiten ergeben, und deshalb durfte man erwarten, daß diese Verhältnisse nicht nur eine weitgehende und andauernde Berücksichtigung finden, sondern daß sie für die Darstellung eines zeitgemäßen Lehrbuches geradezu ein Hauptgegenstand sein müßten. Diese Erwartung aber wird so gründlich getäuscht, wie es nur irgend möglich ist. Zahlreiche Einzelheiten in der Darstellung zeigen denn auch, daß der Verfasser die Fortentwicklung dieses allgemeinen Teiles unserer Wissenschaft augenscheinlich nicht so eingehend verfolgt hat, wie es für den Verfasser eines modernen Lehrbuches der anorganischen Chemie erforderlich erscheint. Belege hierfür findet man schon in einer inzwischen von OSTWALD veröffentlichten Besprechung des Buches (*Zeitschr. phys. Chem.* 27, 381). Wie konnte aber weiter noch der Verfasser die geradezu unsinnigen Zahlen in sein Buch aufnehmen, die ALTSCHUL über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäuren veröffentlicht hat! Hierdurch verrät er, daß ihm einmal merkwürdigerweise die umfangreiche Litteratur über den Gegenstand unbekannt geblieben ist, weiter aber, was viel bedenklicher ist, daß ihm nicht aufgefallen ist, wie die ALTSCHUL'schen Zahlen allen Grundgesetzen über die Stöchiometrie der Lösungen ins Gesicht schlagen — und doch sind diese Gesetze die Grundlage der ganzen gegenwärtigen allgemeinen Chemie. Daß es sich hier übrigens nicht nur um eine Unachtsamkeit handelt, geht daraus hervor, daß aus den „Knicken“ der ALTSCHUL'schen Kurve in bekannter Weise „Hydrate“ der Schwefelsäure abgeleitet werden. Es ist nun aber zum Überdruß oft erörtert worden, was es mit solchen „Knicken“ und „Hy-

draten“, deren eines der Verfasser auch in der bekannten Salpetersäure von 64 % „zweifellos“ sieht, für eine Bewandnis hat, so daß ihr Wiedervorkommen in dem besprochenen Buche sehr, sehr bedenklich macht.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie, von IRA REMSEN. Nach der zweiten Auflage bearbeitet von KARL SEUBERT. XVIII und 786 Seiten mit 2 Tafeln und 14 Textabbildungen. (Tübingen 1899, H. LAUPP'sche Buchhandlung. Preis geh. 10 M; geb. 11 M.)

Während die 1890 erschienene erste deutsche Ausgabe des REMSEN'schen Lehrbuches eine wortgetreue Übersetzung der ersten Auflage des Originals war, hat sich der Herausgeber der zweiten deutschen Ausgabe nicht so streng an den Text des Originals gehalten, er hat vielmehr gewisse Änderungen vorgenommen, welche das Buch geeigneter machen sollten, als Leitfaden in den Vorlesungen über anorganische Chemie und für Repetitionen der Studierenden zu dienen. Der Umfang ist dadurch um ein Sechstel geringer geworden und die Anordnung des Stoffes noch konsequenter nach dem natürlichen System der Elemente erfolgt.

Die Thatsache, daß sich das vorliegende Buch als eine, wenn auch etwas freiere Bearbeitung eines zum erstenmale vor etwa 10 Jahren erschienenen Werkes darstellt, schliesst die Möglichkeit großer Überraschungen von vornherein aus. So tritt uns denn beim Durchblättern der Seiten der verarbeitete Stoff in üblicher Umgrenzung und üblicher Darstellung entgegen. Gerade wie in dem oben besprochenen „Erdmann“ macht den Anfang eine Einleitung, die hier zwar nur 23 Seiten umfaßt, aber nach Ansicht des Referenten doch besser ganz fortbliebe, indem die fraglichen Gesetze erst da zur Besprechung gelangten, wo sich ein Bedürfnis dafür aus den vorgetragenen Thatsachen ergibt. In der Einleitung sind die Gesetze tot, an der richtigen Stelle abgeleitet, beleben und vertiefen sie den Unterricht. An die Besprechung einiger der häufigsten Elemente — Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff — und ihrer wichtigsten Verbindungen, wobei zugleich Gelegenheit geboten ist, auf die wesentlichsten allgemeinen Anschauungen und Begriffe einzugehen, schließt sich die streng systematische Behandlung des Gegenstandes. Jeder Gruppe ist eine Tabelle vorausgeschickt, welche wichtige Eigenschaften der ihr angehörenden Elemente zusammenstellt und so leicht überblicken läßt. Die im Buche benutzten Atomgewichte sind auf Sauerstoff gleich 16 bezogen, was im Hinblick auf den vom Herausgeber früher so energisch verfochtenen Standpunkt ganz besonders zu begrüßen ist.

Wie schon der äußere Umfang des Werkes erwarten läßt, wird dem Leser das thatsächliche Material der anorganischen Chemie in großer Vollständigkeit übermittelt, jedenfalls sehr viel vollständiger, als man es von einem „Leitfaden in den Vorlesungen und Repetitorium“ erwarten kann. Auch sind die Entdeckungen der jüngsten Zeit bis zur Gegenwart

~~unvollständig~~ ~~ungetragene~~. Leider ist die Zahl der Abbildungen im Text ~~zu sehr beschränkt~~. Noch schmerzlicher aber vermißt der Referent ~~das~~ ~~anderes~~: den Einfluß der „modernen Theorien“ auf die Darstellung des Stoffes. Zwar finden sich diese Theorien in einigen kleinen Kapiteln in aller Kürze dargestellt und ihre Nützlichkeit, ihre Notwendigkeit ist sachgemäß betont — aber bis zu einer konsequenten Anwendung dieser Lehren zur Deutung der Thatsachen, bis zu einem Einfluß dieser Theorien auf die ganze Darstellung ist es nicht gekommen.

Versehen von Belang sind dem Referenten kaum aufgefallen. Bei der Besprechung der Elektrolyse auf S. 212 ist die Angabe bezüglich des Eisenchlorids nicht den Thatsachen entsprechend: das Eisen scheidet sich nicht mit einem Äquivalentgewicht von 18.53 ab, vielmehr ist der Vorgang wesentlich der, daß die Ferriionen zunächst in Ferroionen übergehen, ohne daß eine Abscheidung erfolgt, dann fällt Eisen mit dem Äquivalentgewicht 27.80 aus, der jedoch nicht zur Beobachtung gelangt, weil der Strom vorherrschend durch Entladung der Wasserstoffionen geleitet wird. Analog wird auch die Abscheidung der Mercurionen kompliziert.

Die Darstellung des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit des Natriumsulfates ist nicht zutreffend: ein in fast allen Lehr- und Handbüchern wiederkehrendes Versehen.

Die Ausstattung des Buches in Bezug auf Papier und Drucklegung ist eine sehr gute und sorgfältige. F. W. Küster.

Die Luft und die Methoden der Hygrometrie, von A. und H. WOLPERT.

XXII und 388 Seiten, mit 108 Abbildungen im Text. (Berlin C, W. und S. Loewenthal, 1899. Preis 10 M.)

Das vorliegende Buch bildet den 2. Band des in 4. Auflage erscheinenden Werkes Theorie und Praxis der Ventilation und Heizung. Wenn es seiner ganzen Anlage nach auch mehr für Techniker und Mediziner, als für den wissenschaftlich durchgebildeten Chemiker bestimmt ist, so wird es doch jedem, der sich mit der Luft als Analytiker, Hygieniker oder Ingenieur zu beschäftigen hat, ein ausführlicher und zuverlässiger Berater sein. Die Ausstattung des Buches ist in jeder Hinsicht eine gute, besonders vorteilhaft aber zeichnet es sich durch zahlreiche, treffliche Abbildungen aus. F. W. Küster.

Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, par P. DUHEM. Tome III. 380 Seiten. (Paris, A. HERMANN, 1898. Preis 12 Fr.)

Der vorliegende 3. Band des berühmten Werkes behandelt in Buch VI (Seite 1—115) die homogenen Gemische und in Buch VII (Seite 117—374) die Lösungen. F. W. Küster.

Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse, einschließlic der Elektroanalyse, von G. VORTMANN. II und 57 Seiten, mit 12 Abbildungen im Text. (Leipzig und Wien, FR. DEUTICKE, 1898. Preis 1.25 M.)

Das vorliegende Büchlein ist speziell zum Gebrauch im analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Wien bestimmt. Es enthält eine Auswahl von Bestimmungs- und Trennungsmethoden der wichtigsten Elemente in üblicher Darstellung. Die erfahrungsgemäls so notwendige Anleitung zur Zahlenkritik beim Berechnen der Analysen fehlt leider, dafür rechnet aber der Autor die prozentische Zusammensetzung aller gewogenen Substanzen konsequent bis auf vier Dezimalstellen aus, auch wenn die der Berechnung zu Grunde liegenden Zahlen nur mit einer Genauigkeit von einer Dezimale bekannt sind. Ein unausrottbarer Verstoß!

F. W. Küster.

Neue gasometrische Methoden und Apparate, von O. BLEIER. 321 Seiten mit 138 Abbildungen im Text. (Wien, SPIELHAGEN & SCHUBICH. Preis 7 M.)

Der Verf. hatte zunächst den Plan, ein vollständiges Lehrbuch der Gasometrie zu schreiben. Äußere Verhältnisse zwangen ihn aber bald, sich weiterhin auf die Beschreibung neuer, von ihm selbst erdachter und erpropter Methoden und Apparate zu beschränken, schließlic fehlte ihm sogar die Zeit, manches von dem Erdachten und Beschriebenen überhaupt zu erproben. Unter Berücksichtigung dieser Umstände muß das Buch also beurteilt werden, das sicher jedem, der sich eingehender mit gasometrischen Messungen zu beschäftigen hat, eine reiche Fundgrube sinnreicher Ideen und gut erdachter Methoden und Apparate sein wird. Die zahlreichen Abbildungen sind klar und leicht verständlich gezeichnet.

F. W. Küster.

Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten, von W. HERZ. (64 Seiten. Preis 2 M.)

Das vorliegende Werkchen bildet das 7. und 8. Heft des III. Bandes der bei F. ENKE in Stuttgart erscheinenden „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.“ Es ist eine schwierige, mühsame und wenig lohnende Aufgabe, die wichtigsten Thatsachen eines so umfangreichen Gebietes in vier Druckbogen hineinzuzwängen, der Autor, der dieser Aufgabe gewachsen sein soll, muß schon einen sehr gediegenen Überblick über den zu verarbeitenden Stoff haben, um in Auswahl und Beschränkung das Richtige zu treffen. Sonst wird leicht weniger Wichtiges einen verhältnismälsig all zu breiten Raum einnehmen, Wesentliches aber ganz fortbleiben.

In der Definition der „kolligativen Eigenschaften“ war der Verf. nicht glücklich (Seite 234) und die Angaben über die thermochemischen Beziehungen der Salzbildung in wässriger Lösung (Seite 240) sind nicht zutreffend.

F. W. Küster.

Practical Dictionary of Electrical Engineering and Chemistry in German, English and Spanish. By P. HEYNE. Vol. II. English-spanisch-german. 209 Seiten. (Dresden, G. KÜHTMANN. Preis geb. 4.80 M.)

Der vorliegende II. Band des Wörterbuches der Elektrotechnik und Chemie dürfte einem dringenden Bedürfnis abhelfen. Wie oft stößt man bei der Lektüre chemischer Abhandlungen in englischen Zeitschriften auf Ausdrücke, die man in den größten, von Philologen verfaßten Handwörterbüchern vergebens nachschlägt, so daß man schließlich auf das Raten aus dem Zusammenhange angewiesen ist. Das vorliegende, handliche, von einem Fachmann verfaßte Wörterbuch der elektrotechnischen und chemischen Kunstausrücke hingegen dürfte uns kaum jemals im Stich lassen. Es ist für Jedermann unentbehrlich, der die englische Fachlitteratur zu studieren veranlaßt ist.

F. W. Küster.

GRAHAM-OTTO's ausführliches Lehrbuch der Chemie, I. Band, 3. Abteilung, 2. Hälfte, herausgegeben von H. LANDOLT. Seite 505—890. (Braunschweig, FR. VIEWEG & SOHN, 1898. Preis 8 M.)

Die vorliegenden Bogen schließen die 3. Abteilung des I. Bandes, und damit diesen selbst ab. Der „GRAHAM-OTTO“ ist zu bekannt, als daß es erforderlich erschiene, über das Buch im Allgemeinen Näheres anzuführen. Es sind in dieser letzten Lieferung bearbeitet:

Kapitel 4. Schmelzpunkt von W. MARCKWALD.

Kapitel 5. Siedepunkt von Demselben.

Kapitel 6. Lichtbrechung von E. RIMBACH.

Kapitel 7. Spektren von G. und H. KRÜSS.

Kapitel 8. Optische Drehung von H. LANDOLT.

Kapitel 9. Elektromagnetische Drehung von O. SCHÖNROCK.

In dem Buche findet sich eine ganz ungeheure Menge thatsächlichen Materials zusammengetragen, und für die Zuverlässigkeit der Zusammenstellungen bürgen die Namen der Bearbeiter. Es muß auch noch besonders hervorgehoben werden, daß die Litteratur bis in die jüngste Gegenwart hinein berücksichtigt worden ist, was ja von ganz besonderer Wichtigkeit ist.

F. W. Küster.

Archiv für wissenschaftliche Photographie. Unter Mitwirkung der Herren (29 Namen) herausgegeben von W. E. ENGLISCH. Jährlich 12 zwanglose Hefte. (Halle, W. KNAPP. Preis vierteljährlich 4 M., einzelne Hefte 1.50 M.)

Die leidige Zersplitterung in der Litteratur geht immer weiter. Jedes kleine und kleinste Gebiet muß seine eigene Zeitschrift haben: Zeitschrift für komprimierte Gase, Zeitschrift für Acetylenbeleuchtung u. s. w. Was ist die Folge davon? Wertvolle Arbeiten, die allgemeines Interesse erweckt haben würden, verschwinden in wenig, nur von einigen Spezialisten gelesenen Zeitschriften. Denn wer kann sich die Unzahl dieser alle halten, und wer hat Gelegenheit, dieselben in Bibliotheken oder dergl. regelmäßig einzusehen? Und wie wird die Litteratur durch diese vielen, wenig verbreiteten Spezialzeitschriften verteuert! Denn diese kleinen Zeitschriften müssen wegen der kleinen Auflage teuer sein! Und mit den Zeitschriften spezialisieren sich auch die Mitarbeiter, die Forscher, zum Schaden der Wissenschaft. Andererseits ist es natürlich wieder nicht in Abrede zu stellen, daß es große Vorzüge bietet, die ein Spezialgebiet betreffenden Arbeiten alle in einer Zeitschrift teils im Original, teils in Referaten vereinigt zu finden. Aber die Gefahr ist doch groß, daß bei immer weiter vorschreitender Spezialisierung der Zeitschriften die Vorteile von den Nachteilen übertroffen werden!

Das vorliegende, gut ausgestattete 1. Heft der neuen Zeitschrift bringt auf 32 Seiten drei Originalarbeiten und eine Anzahl von Referaten. Die Liste der Mitarbeiter weist viele Namen von gutem Klange auf.

F. W. Küster.

Die Gewinnung des Goldes, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des nassauischen Vereins für Naturkunde, von Dr. L. GRÜNHUT. (Wiesbaden 1898.)

Das äußerst anziehend geschriebene Büchlein behandelt in eingehender Weise die verschiedenen Vorkommnisse des Goldes der Erde, ihren Abbau und die Gewinnung des Goldes. Die kleine, fleißig gearbeitete Schrift wird gewiß allseitige Anerkennung finden.

Richard Lorenz.

Die metallischen Legierungen und die Amalgame. Aluminium. Nickel. Die Edelmetalle und deren Nachahmungen. Bronze. Messing. Münzen und Medaillen. Löten. Von I. GHESLI, Ingenieur.

XVI und 431 Seiten mit 15 Figuren im Text. (Mailand, ULRICO HOEPLI, 1898.)

Das Erscheinen eines Buches, welches die gar wenig entwickelte, italienisch-chemische Litteratur zu vermehren sucht, ist stets mit Freude zu begrüßen. um so mehr, wenn das Buch viel Lobenswertes enthält. Verf. bespricht in demselben knapp, aber klar und ziemlich vollständig die wichtigsten Legierungen, welche zur Zeit in der Industrie Anwendung finden, und teilt von jeder,

sonst so bekannt sind, die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit, indem er meist von jeder Notiz das Citat angiebt. Obschon Verf. seinem Buche einen praktischen Charakter zu geben bestrebt war, so hat er sich auch versucht, in einem ersten Kapitel (52 Seiten) die Legierung von dem allgemeinen Standpunkt aus zu betrachten. Nach der Ansicht des Ref. aber hat Verf. diesen ersten Teil seiner Arbeit nicht so gut zu lösen vermocht, wie den anderen. Statt die angeführten allgemeinen Thatsachen und die von den verschiedenen Forschern gezogenen theoretischen Schlussfolgerungen auf Grund der modernen Theorien der Lösungen und des chemischen Gleichgewichts kritisch zu beleuchten, hat sich der Verf. begnügt, die verschiedenen Angaben so wie er sie fand zu geben. Infolgedessen findet man speziell in diesem ersten Kapitel und auch hier und da in dem Buche manche widersprechenden Angaben, welche unbefangenen Lesern gewiss das Studium des Gegenstandes nicht gerade erleichtern.

So sagt er z. B. auf Seite 6 und 7 richtig, daß die Legierungen im allgemeinen als Mischungen zweier oder mehrerer Körper zu betrachten sind, so wie die Salzmischungen und die Salzlösungen, und daß die Schmelztemperaturkurve den Löslichkeitskurven entspricht; daraus folgert er, wieder ganz richtig, daß, wenn die Kurve der Schmelztemperaturen der Legierungen zweier Metalle nur aus zwei Teilen besteht, keine Verbindung zwischen beiden Körpern stattfindet, nur wenn die Kurve dagegen stetig verläuft, daß man mit einer isomorphen Mischung zu thun hat.

Auf Seite 9 aber giebt er unter anderem an, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Bleis durch Zinn und Silber eine Thatsache ist, welche für das Vorhandensein von chemischen Verbindungen in den Legierungen spricht. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ist evident und die auf Seite 61 angegebene Schmelztemperaturkurve der Blei-Zinnlegierungen spricht deutlich dagegen. In ähnlicher Weise widerspricht das, was der Verf. auf Seite 56 von den Antimon-Bleilegierungen sagt, dem auf Seite 7 Gesagten und ist außerdem mit der Figur auf Seite 55 nicht im Einklang. Ebenso ist das auf Seite 49 und 50 geschilderte Erstarren der Legierungen nicht ganz richtig gedeutet, wie der Verf. aus dem ersten Bande des OSTWALD'schen Handbuches der allgemeinen Chemie leicht ersehen kann.

Unter den auf Seite 9 gegebenen Gründen, welche für das Vorhandensein chemischer Verbindungen in den Legierungen sprechen sollten, sind manche bedeutungslos, wie z. B. die Beobachtung, daß das Kupfer sich in geschmolzenem Zinn, das Silber in geschmolzenem Blei auflöst, d. h. bei Temperaturen, die weit niedriger sind als die Schmelztemperaturen des Kupfers und des Silbers.

Aber obschon das Buch nach dem Ref. in chemischer Hinsicht viel genauer sein könnte, so ist doch der allgemeine Eindruck, den man von der Lektüre behält, gut und die Sorgfalt, die der Verf. dazu verwendet hat, auf richtig zu loben.

Zahlreiche Tabellen machen ferner das Buch wertvoll und vier Register erleichtern das Nachschlagen derselben ungemein. Die französische und die englische Litteratur sind berücksichtigt worden, die deutsche nur unvollständig und aus zweiter Hand.

Die Ausstattung des Buches ist sehr schön, elegant und sauber und nur durch das beigefügte Bücherverzeichnis des Verlegers verdorben. *Miolati.*

Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde.

Von
CHRISTIAN DEICHLER.

Einleitung.

Schon im Jahre 1818 wurden von BRANDES und BUCHHOLZ Oxyde des Wismuts gefunden, die mehr Sauerstoff enthalten als das gewöhnliche Trioxyd, anfangs ohne eine bestimmte Formel für sie in Anspruch zu nehmen, bald jedoch wurden von verschiedenen Forschern eingehende Arbeiten unter Angabe der Formeln und Darstellungsweisen veröffentlicht. Merkwürdigerweise ergab fast jede Arbeit andere Resultate und jede folgende vergrößerte die Verwirrung und die Schwierigkeit, ein klares Urteil über die Zahl der vorhandenen Oxyde, ihre Zusammensetzung und Darstellungsweisen zu gewinnen. Infolgedessen findet man in den Lehrbüchern eine Fülle sich oft direkt widersprechender Angaben über diesen Gegenstand vereinigt. So sind nicht allein Bi_2O_4 und Bi_2O_5 , sowie deren Mono- und Dihydrate wie $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden, sondern auch die Zwischenglieder, wie Bi_4O_7 und Bi_4O_9 , teils wasserfrei, teils in Verbindung mit Wasser. Indessen war auch nicht ein einziges aller dieser Oxyde völlig unbestritten, am meisten teilten sich die Meinungen über die Existenz von $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}(\text{HBiO}_3)$, der sogenannten Wismutsäure, die manche als solche, andere nur in der Form ihrer Alkalisalze, andere überhaupt nicht erhalten konnten, und alle diese Produkte im Großen und Ganzen nach derselben Darstellungsweise. Als ein Mangel aller dieser Arbeiten muß es bezeichnet werden, daß einmal die Bedingungen, unter denen bestimmte Körper entstanden, entweder nicht genau angegeben sind, oder nicht genau eingehalten wurden; sodann waren in allen Fällen

die Analysen nicht einwandfrei, indem stets der Sauerstoff aus der Differenz berechnet wurde und die Formeln oft auf Grund einer Kali- und Wismutbestimmung allein aufgestellt waren.

Diese Angaben unter Ausführung genauer Analysen speziell von Sauerstoffbestimmungen nachzuprüfen und richtig zu stellen, hatte ich mir ursprünglich zur Aufgabe gestellt und bereits eine Reihe von Resultaten erzielt, als ich die in den Lehrbüchern (außer im GMELIN-KRAUT) noch nicht enthaltene Arbeit von MOHRAT und LORCH¹ kennen lernte, die in äußerst sorgfältiger und genauer Weise bereits dasselbe Ziel verfolgt hatte. LORCH prüfte die Angaben der Litteratur unter Ausführung genauer Sauerstoffbestimmungen nach und untersuchte speziell die Angaben über die Wismutsäure, resp. deren Salze. In der That zeigte es sich, daß in weit aus den meisten Fällen, die nachgeprüft wurden, der Sauerstoffgehalt bedeutend niedriger war, als es sich aus dem Rest ergeben und daß die untersuchten Körper nicht alles Wismut in pentavalentem Zustand enthalten. Da jedoch LORCH die Darstellung und kritische Untersuchung nicht aller der als Wismutsäure beschriebenen Körper ausgeführt, auch die Nachprüfung der Darstellungsmethoden von Wismuttetroxyd unterlassen hat, außerdem schließlich auf elektrochemischem Wege überhaupt keine Resultate zu verzeichnen hatte, trotzdem auf diesem Wege schon einige Superoxyde, teils als Tetroxyd, teils als Wismutsäure beschrieben waren, so erschien die Fortsetzung der Untersuchungen, speziell nach dieser Richtung hin, doch nicht aussichtslos.

Da LORCH in seiner Arbeit bereits eine ziemlich vollständige, chronologische Zusammenstellung der Litteratur gegeben hat, so sei dies hier unterlassen, an Stelle dessen soll eine kritische Beleuchtung der verschiedenen Arbeiten und der gewonnenen Resultate vorgenommen und besonders mit den Ergebnissen LORCH's verglichen werden; dabei sei gleichzeitig darauf hingewiesen, welche Angaben noch speziell der Nachprüfung bedürfen.

¹ LORCH, Inaugural-Dissertation (München 1893).

Kritische Übersicht der Litteratur.

1. Über die Wismutsäure.

Dieser Körper, der das Monohydrat des Pentoxyds, also die Metawismutsäure, darstellt, hat stets von allen Superoxyden des Wismuts das größte Interesse in Anspruch genommen und auch die eingehendste Bearbeitung gefunden, ist aber sowohl in Bezug auf seine Existenz überhaupt — in freiem Zustande — stets der Streitpunkt aller Forscher gewesen.

Die von den meisten Autoren angegebene Darstellungsweise ist kurz die, in eine Suspension von Wismutoxydhydrat oder Wismutoxyd oder auch Wismutsubnitrat in Kalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur Chlor einzuleiten. Die Resultate weisen indessen einen großen Mangel an Übereinstimmung auf. Der Erste, welcher einen Körper der Formel HBiO_3 beschrieben hat, war ARPPE.¹ Er hatte diese Verbindung erhalten, indem er in eine sehr konz. Kalilauge, in der Wismuttrioxyd suspendiert war, unter fortwährendem Kochen einen raschen Chlorstrom leitete. Es ist aber weder das Verhältnis des Oxyds zum Kali, noch die Dauer der Einwirkung angegeben. Das Reaktionsprodukt war ein rotes, schweres Pulver, das der Hauptsache nach aus Wismutsäure $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ bestehen soll, mit Beimengungen von Kali und niederen Oxydationsstufen des Wismuts.

Durch Digerieren mit heißem Wasser sei das Kali, mit verdünnter Salpetersäure auch die anderen Verunreinigungen entfernbar. BERZELIUS beschreibt in seinem Lehrbuch die ARPPE'sche Darstellungsmethode der Wismutsäure und vervollständigt dessen Angaben noch dahin, daß der Alkaligehalt auch durch wochenlang fortgesetztes Waschen mit heißem Wasser aus dem roten Körper nicht entfernt werden konnte und daß das Waschen nicht mit verdünnter, sondern so starker Salpetersäure ausgeführt werden müsse, daß Wismuttrioxyd sich darin leicht löst. Man sieht also schon hier, daß nicht einmal die Originalbeschreibung völlig korrekt ist.

Auch ein Salz beschreibt ARPPE noch, wie er meint, ein in Alkali lösliches Kaliumbismutat, das sich beim Kochen der Wismutsäure mit starker Kalilauge bildet und aus dieser beim Erkalten ausfällt. Er giebt jedoch keine analytischen Daten dafür und wie

¹ *Pogg. Ann.* 64, 237.

im speziellen Teil dieser Abhandlung gezeigt ist, erwies sich diese Angabe ARPPE's als unrichtig.

HEINTZ¹ erhielt mit Kalilauge verschiedener Konzentration bei einer Temperatur von 50—60° verschiedene Körper; benutzte er indessen eine den Angaben ARPPE's entsprechende Lauge, so erhielt er ebenfalls einen roten Körper, aus dem es ihm freilich nicht gelang, alles Kali zu entfernen, berechnete er jedoch sein Produkt kali- und wasserfrei, so entsprach es auch der Formel Bi_2O_5 . Wenn gleich seine Angaben vielfach mit denen ARPPE's nicht im Einklang stehen, so läßt doch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen (verschiedene Temperatur) die Möglichkeit für eine befriedigende Erklärung der Widersprüche offen. Sehr eingehend hat sich ferner bei der Darstellung dieses Körpers beschäftigt P. MUIR.² Derselbe erhielt schon 1876 auf dem von ARPPE angegebenen Wege die Wismutsäure und einige Jahre später vervollständigte er diese Angaben noch und gab genaue Anleitung, sowohl zur Darstellung der Säure, wie auch des Wismutpentoxyds und -tetroxyds aus derselben. Salze der Säure vermochte er jedoch auf keine Weise zu erhalten. Nach den Anweisungen MUIR's hat schliesslich VAN SCHERPENBERG³ die Wismutsäure mit Erfolg dargestellt. Diesen Angaben positiven Resultats stehen aber ebenso viele negative entgegen, nach denen auf demselben Wege versucht wurde, die Säure zu erhalten, aber ohne Erfolg. Von diesen ist zu nennen SCHRADER,⁴ der nur bis zu Körpern mit 4.4% aktivem Sauerstoff gelangte, während HBiO_3 6.2% Sauerstoff erfordert, trotzdem er eine den Angaben ARPPE's entsprechende Konzentration und Temperatur der Lauge anwandte. MUIR⁵ giebt aber an, daß sich die Säure nur bei sehr grossem Überschufs an Lauge bilde und wenn auch SCHRADER bei seinen günstigsten Resultaten schon einen ziemlich bedeutenden — 6 fachen — Überschufs anwandte, so scheint derselbe doch zur Erzielung der sauerstoffreichsten Verbindung nicht ausreichend gewesen zu sein. Es sei daher schon hier auf die Möglichkeit einer wesentlichen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen hingewiesen. Ferner konnten

¹ *Pogg. Ann.* 63, 55 und 559.

² *Journ. Chem. Soc.* 1876/77, 128; ebendasselbst 1881, 22.

³ Inaugural - Dissertation (Erlangen 1889) und *Mitt. Pharm. Institut Erlangen* 1889.

⁴ Inaugural-Dissertation (Göttingen 1861).

⁵ l. c.

HOFMANN und GEUTHER¹ keine Wismutsäure erzielen, da ihr Produkt nicht kalifrei erhältlich war, doch nahmen sie darin alles Wismut als fünfwertig an und berechneten dafür eine Formel $\text{KBiO}_3 + 6\text{Bi}_2\text{O}_5$ und allgemein $x\text{KBiO}_3 + y\text{Bi}_2\text{O}_5$, je nach der Konzentration der Lauge. Diese angebliche Verbindung ist indessen schon von MUIR angezweifelt worden. Wie schon erwähnt, haben alle diese Arbeiten pro et contra den Mangel ungenügender analytischer Daten zur Feststellung einer Formel, da bei allen der Sauerstoff aus dem Rest berechnet wurde. Eine direkte Bestimmung war überall unterblieben. Aus diesem Grunde sah sich LORCH² veranlaßt, diese Versuche nachzuprüfen. Er wiederholte indessen nur diejenigen von SCHRADER und die von HOFMANN und GEUTHER genau nach deren Angaben, wobei er im allgemeinen die SCHRADER'schen Resultate und Analysen bestätigte; er wies ferner nach, daß die Körper HOFMANN's keineswegs alles Wismut in fünfwertigem Zustand enthalten und daß dessen Formeln für die Kaliumbismutate unhaltbar sind. In beiden Fällen gelangte er also auch nicht zur Wismutsäure. Die erwähnten kalihaltigen Produkte versuchte LORCH auf verschiedene Weise vom Kali zu befreien und zwar zuerst nach dem Beispiel von HOFMANN selbst mit Hilfe von Kohlensäure, sie wurden dabei zwar kalifrei, jedoch noch sauerstoffärmer, dann versuchte er dieselben nach den Angaben MUIR's³ durch fortgesetztes Waschen mit kochendem Wasser kalifrei zu erhalten. Dies gelang ihm auch nahezu, doch hatte sein Produkt bei dieser Behandlung den größten Teil seines aktiven Sauerstoffes verloren. Da dieser Körper auch ein Kochen mit Salpetersäure nicht ohne Sauerstoffverlust vertrug, so schließt er daraus, daß auch das MUIR'sche Präparat keine Wismutsäure gewesen sein könnte, es überhaupt auf diesem Wege fast unmöglich erscheine, zu Körpern gleicher Zusammensetzung zu gelangen. Dies ist jedoch ein Trugschluß, denn MUIR stellte seinen Körper auf einem anderen Wege dar, als HOFMANN und nach diesem LORCH, erhielt infolgedessen auch ein anderes Produkt, das sich auch gegen Wasser und Salpetersäure nicht ebenso verhält, wie die braune Verbindung dieser beiden Autoren. Es ist demnach durch die Versuche LORCH's zwar erwiesen, daß weder die Präparate SCHRADER's noch die von HOFMANN alles Wismut in pentavalentem

¹ *Mitt. Pharm. Institut Jena* 1884.

² *Inaugural-Dissertation* (München 1893).

³ *Journ. Chem. Soc.* 51, 77.

Zustand enthalten, dagegen keineswegs bewiesen, daß der rote Körper nach ARPPE und MUIR nicht doch die Wismutsäure gewesen ist.

So gering die Unterschiede zwischen den verschiedenen Darstellungsweisen auch erscheinen mögen, so groß sind aber doch die Differenzen unter den entstandenen Reaktionsprodukten. Ich habe speziell auf die Klarstellung dieser offenen Frage mein Augenmerk gerichtet, und wie an den betreffenden Stellen dieser Abhandlung gezeigt ist, liegt der Mangel an Übereinstimmung in den Resultaten im wesentlichen lediglich in der ungenauen Befolgung der angegebenen Darstellungsmethoden oder an ungenauen Angaben.

Außer dieser, der Chloreinleitungsmethode sind noch einige andere Verfahren zur Darstellung der Wismutsäure resp. deren Salze angegeben worden. An erster Stelle ist hier die Darstellungsweise des Natriummetabismutats nach LORCH¹ zu nennen. Es wurde dasselbe durch wiederholte gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Natriumsuperoxyd im Überschufs auf eine Suspension von Wismutoxyd in Natronlauge (1:10) von 0° erhalten. Beim Erhitzen auf 90° bildete sich dann ein rotbraunes Salz der Formel NaBiO_3 , aus dem es nicht gelang, ohne Sauerstoffverlust, weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Kohlensäure oder Salpetersäure das Natrium zu entfernen und die freie Wismutsäure darzustellen. Des weiteren will ANDRÉ² eine Verbindung eines wismutsauren Salzes mit Wismutsäure als rotbraunen Niederschlag, sowie eine Wismutsäure, welche nur Spuren von Kali enthalten soll, dadurch erhalten, daß er eine Lösung von Wismuttribromid und Bromkali in Wasser mit einem Überschufs von Brom tropfenweise zu kochender Kalilauge fließen liefs. Der entstehende Körper wurde ausgekocht und getrocknet. ANDRÉ fand darin: $\text{Bi} = 74.00\%$, $\text{K} = 8.50\%$ und berechnet dafür die Formel $\text{KaBiO}_3 + \text{HBiO}_3$, welche 74.61% Bi und 8.01% K verlangt. LORCH³ hat diese Angaben nachgeprüft und einen ebenso aussehenden Körper erhalten. Die Analyse ergab jedoch ganz andere Resultate. Er fand 3.98% O,⁴ 1.62% H_2O , 9.00% K_2O , 85.53% Bi_2O_3 , das Produkt ist also weit davon entfernt, alles Wismut in pentavalentem Zustand zu enthalten. Es ist dies auch ein Beispiel dafür, wie nötig vollständige Analysen und Sauerstoffbestimmungen sind. — Hierzu kommen noch einige An-

¹ l. c.

² *Compt. rend.* [2] 91, 860 und [1] 92, 359.

³ l. c.

⁴ Der Formel $\text{KBiO}_3 + \text{HBiO}_3$ entspricht aber 5.8% O.

gaben zur Darstellung von Wismutsäure, die aber sämtlich jeglicher analytischer Daten entbehren und zum Teil a priori ziemlich unwahrscheinlich erscheinen lassen, daß dabei thatsächlich Wismutsäure entsteht.

SCHIFF¹ giebt an, daß man beim Kochen von Wismutnitrat mit überschüssiger Chlorkalklösung zu einer nur Spuren von Chlor, dagegen keinen Kalk enthaltenden Wismutsäure gelange. Sodann schreibt MAILFERT:² „*Cet oxyde (Bi₂O₃) donne avec l'oxone de l'acide bismuthique et en présence de la potasse il se forme de bismuthate*“, ohne irgend welche näheren Belege dafür zu geben. Auch LUCKOW³ und SCHUCHT⁴ geben ohne Belege an, daß bei der Elektrolyse neutraler Wismutsalzlösungen an der Anode gelbe Wismutsäure sich niederschlage. Auf diese Angaben ohne analytische Belege ist im speziellen Teil noch besonders Rücksicht genommen worden. An letzter Stelle sei schliesslich noch der von BÖDEKER⁵ beschriebenen Pyrowismutsäure $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$ gedacht, die jedoch von HOFMANN und GEUTHER⁶ untersucht und als Wismutsulfid richtig gestellt worden ist.

2. Wismutpentoxyd.

Die erste Angabe zur Darstellung des Pentoxyds ist von ARPPE⁷ gegeben worden, der es auf demselben Wege wie die Säure erhalten haben will, also durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in der Wismutoxyd suspendiert ist, nur mit dem Unterschied, daß hierbei ein geringerer Überschufs an Lauge, als bei der Herstellung des Hydrats angewandt werden soll, doch giebt er keine näheren und bestimmten Anweisungen. MUIR sowohl wie SCHRADER,⁸ auch Verf. haben sich vergebens bemüht, dieses Oxyd nachzumachen, das wahrscheinlich gar nicht entstanden sein dürfte.

Eine zweite Methode zum Pentoxyd zu gelangen, gab HASEBROEK,⁹ indem er eine saure Lösung eines Wismutsalzes, mit einem grossen Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd versetzt, in concen-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 1861, 335.

² *Compt. rend.* 1882, 863.

³ *Dingl. Polyt. Journ.* 1865, 231.

⁴ *Berg-Hüttenztg.* 1880, 121.

⁵ l. c.

⁶ l. c.

⁷ *Ann. Pharm.* 1862.

⁸ l. c.

⁹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1887, 213.

triertes Ammoniak fließen liefs. Er erhielt dabei einen Körper von hellgelber Farbe, der nach seinen Analysen 16.35% Gesamt-sauerstoff haben soll, also dem Pentoxyd entspräche. LORCH¹ hat diesen Versuch nachgeprüft, erhielt auch ein Produkt gleichen Aussehens; eine genaue Analyse mit Bestimmung des Sauerstoffes ergab jedoch 0.81% O, 0.64% H₂O und 98.18% Bi₂O₃, also bei weitem kein Pentoxyd.

MUR schliesslich giebt an, dafs die Wismutsäure auf 120° erhitzt, alles Hydratwasser abgiebt, ohne dabei Sauerstoff zu verlieren, so dafs reines Bi₂O₃ zurückbleibt.

3. Wismuttetroxyd und seine Hydrate.

Trotzdem dieses Oxyd als das Analogon zum Bleisuperoxyd eine grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat und auch seine Darstellung nach den verschiedensten Methoden beschrieben worden ist, war doch auch seine Existenz nicht unbestritten. Das Dihydrat des Tetroxyds will zuerst ARPPE² gefunden haben, und zwar giebt er an, es entstehe bei der Einwirkung von Kali auf eine, freies Chlor enthaltende Wismutsalzlösung in der Kälte als gelber Niederschlag, der sich beim Kochen unter Wasserabgabe in einen braunen Körper verwandele, der das Anhydrid Bi₂O₄ darstelle. SCHRADER hat diese Angaben nachgeprüft und gefunden, dafs dieser gelbe Niederschlag nichts weiter als unreines Trioxyd ist, das ungenügend ausgewaschen — also auch unterchlorigsaures Alkali enthaltend —, durch Kochen mit diesem sich teilweise oxydiere und in einen braunen Körper verwandele. SCHRADER giebt dafür aber genaue Vorschriften zur Darstellung von Wismuttetroxyd, Bi₂O₄, wie auch von Bi₂O₄.2H₂O. Er erhält das Tetroxyd, indem er Chlor in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.055, in der Wismutoxyd suspendiert ist, einleitet. Das braune Reaktionsprodukt ist ein Gemisch von Tetroxyd und Trioxyd, letzteres sowie anhaftendes Kali kann durch Digerieren des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure entfernt werden, so dafs wasserfreies Bi₂O₄ zurückbleibt, und zwar in proportional steigender Quantität zu dem bei dem Prozeß angewandten Überschufs von Kali zum Wismutoxyd, ohne indessen bis zu einem aus reinem Tetroxyd bestehenden Reaktionsprodukt gelangen zu können.

¹ l. c.

² l. c.

Das Dihydrat, ein orangegelbes Pulver, erhielt SCHRADER als das Produkt der Einwirkung kochender konzentrierter Salpetersäure auf die Körper, die beim Einleiten von Chlor in eine siedende Kalilauge vom spec. Gew. 1.385 erhalten werden. Auch hier wuchs die Ausbeute mit dem steigendem Überschuss von Lauge im Verhältnis zum Oxyd.

FREMY¹ giebt an, das wasserfreie Tetroxyd rein erhalten zu haben, indem er Wismutoxyd mit Soda erhitzte, das hierbei entstehende Produkt ist alkalihaltig; kocht man es aber mit einem Überschuss von Soda, so erhält man reines Bi_2O_4 von der Farbe des Bleisuperoxyds.

MUIR² will durch Erhitzen der Wismutsäure auf 180° ein homogenes Produkt, der Formel Bi_2O_4 entsprechend, erhalten haben, sowie das Monohydrat $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch kurze Einwirkung von starker Salpetersäure auf den bei der Darstellung der Wismutsäure zuerst entstehenden chokoladefarbenen Körper, und schliesslich beschreibt WERNICKE,³ dass bei der Elektrolyse einer Lösung von Wismutoxyd in alkalischer Tartratlösung sich an der Anode schwarzes $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ niederschlägt. Da sich die Angaben SCHRADER's und WERNICKE's, was die Farbe des Dihydrats betrifft, sowie die SCHRADER's und MUIR's bezüglich der verschiedenen Hydratstufen des Tetroxyds widersprechen, so wurden auch diese Versuche wiederholt und nachgeprüft.

4. Über Bi_4O_7 und Bi_4O_9 .

Es bleibt jetzt noch übrig, kurz auf die von einigen Autoren beschriebenen Zwischenstufen hinzuweisen.

ARPPE⁴ stellte für den durch Kochen seiner Wismutsäure mit konzentrierter Salpetersäure zurückbleibenden schwerlöslichen orangegelben Niederschlag die Formel $\text{Bi}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf und HOFMANN und GEUTHER wollen durch Behandlung ihrer sog. Bismutyl-Bismutate mit Essigsäure die andere Zwischenstufe Bi_4O_9 gefunden haben. Da diese beiden Angaben mit anderen, wie denen von SCHRADER u. a. im Widerspruch stehen, auch die Vermutung, dass ARPPE und HOF-

¹ *Compt. rend.* 1842, 1108.

² l. c.

³ *Pogg. Ann.* 1870, 98.

⁴ l. c.

soweit sie bekannt sind, die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit, indem er meist von jeder Notiz das Citat angiebt. Obschon Verf. seinem Buche einen praktischen Charakter zu geben bestrebt war, so hat er doch auch versucht, in einem ersten Kapitel (52 Seiten) die Legierung von dem allgemeinen Standpunkt aus zu betrachten. Nach der Ansicht des Ref. aber hat Verf. diesen ersten Teil seiner Arbeit nicht so gut zu lösen vermocht, wie den anderen. Statt die angeführten allgemeinen Thatsachen und die von den verschiedenen Forschern gezogenen theoretischen Schlussfolgerungen auf Grund der modernen Theorien der Lösungen und des chemischen Gleichgewichts kritisch zu beleuchten, hat sich der Verf. begnügt, die verschiedenen Angaben so wie er sie fand zu geben. Infolgedessen findet man speziell in diesem ersten Kapitel und auch hier und da in dem Buche manche widersprechenden Angaben, welche unbefangenen Lesern gewiß das Studium des Gegenstandes nicht gerade erleichtern.

So sagt er z. B. auf Seite 6 und 7 richtig, daß die Legierungen im allgemeinen als Mischungen zweier oder mehrerer Körper zu betrachten sind, so wie die Salzmischungen und die Salzlösungen, und daß die Schmelztemperaturkurve den Löslichkeitskurven entspricht; daraus folgert er, wieder ganz richtig, daß, wenn die Kurve der Schmelztemperaturen der Legierungen zweier Metalle nur aus zwei Teilen besteht, keine Verbindung zwischen beiden Körpern stattfindet, nur wenn die Kurve dagegen stetig verläuft, daß man mit einer isomorphen Mischung zu thun hat.

Auf Seite 9 aber giebt er unter anderem an, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Bleis durch Zinn und Silber eine Thatsache ist, welche für das Vorhandensein von chemischen Verbindungen in den Legierungen spricht. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ist evident und die auf Seite 61 angegebene Schmelztemperaturkurve der Blei-Zinnlegierungen spricht deutlich dagegen. In ähnlicher Weise widerspricht das, was der Verf. auf Seite 56 von den Antimon-Bleilegierungen sagt, dem auf Seite 7 Gesagten und ist außerdem mit der Figur auf Seite 55 nicht im Einklang. Ebenso ist das auf Seite 49 und 50 geschilderte Erstarren der Legierungen nicht ganz richtig gedeutet, wie der Verf. aus dem ersten Bande des OSTWALD'schen Handbuches der allgemeinen Chemie leicht ersehen kann.

Unter den auf Seite 9 gegebenen Gründen, welche für das Vorhandensein chemischer Verbindungen in den Legierungen sprechen sollten, sind manche bedeutungslos, wie z. B. die Beobachtung, daß das Kupfer sich in geschmolzenem Zinn, das Silber in geschmolzenem Blei auflöst, d. h. bei Temperaturen, die weit niedriger sind als die Schmelztemperaturen des Kupfers und des Silbers.

Aber obschon das Buch nach dem Ref. in chemischer Hinsicht viel genauer sein könnte, so ist doch der allgemeine Eindruck, den man von der Lektüre behält, gut und die Sorgfalt, die der Verf. dazu verwendet hat, auf richtig zu loben.

Zahlreiche Tabellen machen ferner das Buch wertvoll und vier Register erleichtern das Nachschlagen derselben ungemein. Die französische und die englische Litteratur sind berücksichtigt worden, die deutsche nur unvollständig und aus zweiter Hand.

Die Ausstattung des Buches ist sehr schön, elegant und sauber und nur durch das beigegefügte Bücherverzeichnis des Verlegers verdorben. *Miolati.*

Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde.

Von
CHRISTIAN DEICHLER.

Einleitung.

Schon im Jahre 1818 wurden von BRANDES und BUCHHOLZ Oxyde des Wismuts gefunden, die mehr Sauerstoff enthalten als das gewöhnliche Trioxyd, anfangs ohne eine bestimmte Formel für sie in Anspruch zu nehmen, bald jedoch wurden von verschiedenen Forschern eingehende Arbeiten unter Angabe der Formeln und Darstellungsweisen veröffentlicht. Merkwürdigerweise ergab fast jede Arbeit andere Resultate und jede folgende vergrößerte die Verwirrung und die Schwierigkeit, ein klares Urteil über die Zahl der vorhandenen Oxyde, ihre Zusammensetzung und Darstellungsweisen zu gewinnen. Infolgedessen findet man in den Lehrbüchern eine Fülle sich oft direkt widersprechender Angaben über diesen Gegenstand vereinigt. So sind nicht allein Bi_2O_4 und Bi_2O_5 , sowie deren Mono- und Dihydrate wie $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden, sondern auch die Zwischenglieder, wie Bi_4O_7 und Bi_4O_9 , teils wasserfrei, teils in Verbindung mit Wasser. Indessen war auch nicht ein einziges aller dieser Oxyde völlig unbestritten, am meisten teilten sich die Meinungen über die Existenz von $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}(\text{HBiO}_3)$, der sogenannten Wismutsäure, die manche als solche, andere nur in der Form ihrer Alkalisalze, andere überhaupt nicht erhalten konnten, und alle diese Produkte im Großen und Ganzen nach derselben Darstellungsweise. Als ein Mangel aller dieser Arbeiten muß es bezeichnet werden, daß einmal die Bedingungen, unter denen bestimmte Körper entstanden, entweder nicht genau angegeben sind, oder nicht genau eingehalten wurden; sodann waren in allen Fällen

sondern sogar etwas oxydierende Wirkung hat,¹ ebenso verhält es sich mit der von ihm beschriebenen Einwirkung der Wismutsäure auf H_2O_2 , daß nämlich diese nicht ganz reduziert werde, sondern ein gelbes, Jodkaliumstärkekleister blau färbendes Oxyd hinterlasse, das als eine Verbindung von Wismutoxyd mit Wismutpentoxyd aufgefaßt werden könne. — Wie in neutraler Lösung Mangandioxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd nie vollständig reduziert wird, so wird auch die Wismutsäure nicht vollständig zersetzt, indem sich schliesslich die reduzierende und oxydierende Wirkung des H_2O_2 einander die Wage halten. So läßt es sich erklären, daß eine kleine Menge Wismutsäure in neutraler Lösung eine große Menge von Wasserstoffsuperoxyd zerstört, bei meinen Versuchen fand ich, daß etwa 3—4 mal so viel Wasserstoffsuperoxyd zerstört wurde, als dem aktiven Sauerstoff in der Wismutsäure entsprach.

Die zurückbleibenden Oxyde dürften allerdings kaum einheitliche Verbindungen von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 darstellen.

Stand nur eine kleine Menge Substanz zur Verfügung, wie bei den elektrolytischen Schalenbeschlügen, die sich außerdem nicht ablösen ließen, so wurde die BUNSEN'sche Methode auch in der Weise modifiziert, daß das durch Salzsäure gebildete Chlor nicht durch Überdestillieren in eine mit Jodkaliumlösung gefüllte Vorlage geleitet ward, sondern der gewogene Schalenbeschlag wurde in der Schale selbst mit Jodkaliumlösung überschichtet, und dann das Superoxyd in der Schale mit Salzsäure zersetzt. Wurde bei dem Prozeß die Schale noch gekühlt, so fand kein nennenswerter Verlust an Jod statt, welches dann wie gewöhnlich durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wurde. Vergleichende Versuche zwischen diesem und dem Destillationsverfahren ergaben hinreichend übereinstimmende Resultate, so daß in den angegebenen Fällen diese einfache Methode meist angewandt wurde.

Weniger gute Resultate wurden mit einem vierten Verfahren erzielt, der Sauerstoffbestimmung mit Eisenoxydulsulfatlösung. Die Superoxyde lösen sich in angesäuerter Ferrosulfatlösung unter Oxydation des Salzes auf und konnte bei Zusatz einer gemessenen Menge Eisensulfat nach Beendigung der Reaktion der unzersetzte Rest mit Permanganat zurücktitriert und daraus der aktive Sauerstoff berechnet werden. Da aber die gefundenen Daten nicht besonders

¹ War das Oxyd nicht rein ausgewaschen und alkalihaltig, so ist die oxydierende Wirkung noch stärker.

gut untereinander übereinstimmten, so wurde dies Verfahren nicht weiter benutzt.

Die Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Substanzmenge im Schiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche völlig trockne Luft strömte, erhitzt wurde. Das entweichende Wasser konnte dann in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre aufgefangen und gewogen werden.

Die Wismutbestimmung geschah auf verschiedene Weise. War die Substanz völlig alkalifrei, so wurde eine gewogene Menge Substanz in einem Tiegel einfach bis nahe zum Schmelzen erhitzt und das Zurückbleibende als Bi_2O_3 gewogen und bestimmt. Bei einem Gehalt an Alkali wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, und das Wismut entweder direkt mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und als Bi_2O_3 gewogen, oder aber das Wismut wurde zuerst als Bi_2S_3 durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltriert, der Niederschlag in Salpetersäure wieder aufgelöst und jetzt mit kohlensaurem Ammon gefällt. Beide Methoden gaben völlig übereinstimmende Resultate.

Das Alkali wurde stets durch Eindampfen des Filtrats mit Schwefelsäure in bekannter Weise in neutrales Sulfat übergeführt und als solches gewogen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche zur Darstellung der Wismutsuperoxyde und der Wismutsäure durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in Kalilauge.

Um die noch immer offene Frage bezüglich der Darstellbarkeit der Wismutsäure der Lösung näher zu bringen, sowie die Verhältnisse kennen zu lernen, unter denen die verschiedenen Oxyde entstehen, war es nötig, ganz systematisch vorzugehen. Daher wurden in einer Reihe von Versuchen die verschiedenen Versuchsbedingungen ausprobiert.

I. 5 g Bi_2O_3 wurden in der 5fachen Menge einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.05 suspendiert und in der Kälte Chlor eingeleitet. Es erfolgte keine wesentliche Farbenänderung. Das Produkt wurde kalt ausgewaschen, bis keine Alkalireaktion mehr nachweisbar war und dann getrocknet. Es wurde eine Sauerstoffbestimmung gemacht,

die aber nur unbestimmbare Spuren aktiven Sauerstoffes ergab, so daß die Substanz im wesentlichen als nicht verändertes Bi_2O_3 angesehen werden kann.

II. Die Versuchsbedingungen wie I., nur statt der 5 fachen die 10 fache Menge an Lauge vom spez. Gew. 1.35. Das Resultat war dasselbe.

III. 5 g Bi_2O_3 wurden in der 20 fachen Menge einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.52 suspendiert und unter Kühlen Chlor eingeleitet. Es resultierte ein dunkelgelbes Produkt, das ausgewaschen unhomogen aussah und analysiert zwar ganz geringe Mengen aktiven Sauerstoffes enthielt, aber auch noch zum allergrößten Teil aus reinem Bi_2O_3 bestand.

Damit dürfte die Angabe SCHRADER's, daß unterchlorigsaures Alkali in der Kälte nicht (oder nur sehr wenig) auf Wismutoxyd einwirkt, bestätigt sein, diejenige von ARPPE jedoch widerlegt, daß nämlich Kali in einer freies Chlor enthaltenden Wismutsalzlösung in der Kälte einen gelben Niederschlag von $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bewirke.

Da die Versuche von HEINTZ sowohl wie die von SCHRADER übereinstimmend zeigen, daß man bei einer mittleren Temperatur von $50\text{--}60^\circ$ bei den verschiedensten sonstigen Bedingungen zu keinen homogenen Körpern gelangt, so wurden diese Versuche hier übergangen und gleich siedende Lauge angewandt. Außerdem wurde stets mit Wismutoxyd, nicht mit Oxydhydrat gearbeitet, da dieses durch heiße Lauge doch sofort in das wasserfreie Oxyd übergeht und daher stets dieselben Resultate ergibt wie dieses.

I. 10 g Bi_2O_3 wurden in 50 g KOH vom spez. Gew. 1.05 suspendiert, zum Sieden erhitzt und in die Lauge Chlor eingeleitet, so lange, bis das sich allmählich von gelb zu orange und dann zu braun färbende Oxyd nicht mehr veränderte. Es wurde dann ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Es war jedoch nicht ganz homogen und zeigte besonders unter dem Mikroskop noch hellgelbe Partikel, so daß es zwecklos erschien, den Körper so zu analysieren. Es wurde deshalb nach dem Beispiel SCHRADER's mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei schließlich ein auch unter dem Mikroskop homogener dunkelbrauner Körper zurückblieb, der etwa 20% des ursprünglichen darstellte. Er wurde ausgewaschen, über P_2O_5 und Schwefelsäure getrocknet und analysiert:

Angewandte Substanz:

Gefunden.

1.000 g entwickelten 0.5171 g J = 0.03277 g O = 3.27 % O.
 0.8245 g enthielten 0.7956 g Bi_2O_3 96.5 „ Bi_2O_3 .
 0.8245 g enthielten Spuren von Wasser.

Es entspricht dieser Körper also der Formel Bi_2O_4 , welcher 3.3 % O und 96.7 % Bi_2O_3 verlangt.

II. Ebenso wie I. ausgeführt, aber mit 100 g KOH vom spez. Gew. 1.05, ergab im wesentlichen dasselbe Resultat, doch blieb nach dem Behandeln der Reaktionsmasse mit Salpetersäure ein größerer Rückstand von Bi_2O_4 zurück.

III. 10 g Bi_2O_3 in 250 g KOH spez. Gew. 1.35 suspendiert, zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet, ergab in der Reaktion dasselbe Resultat. Indessen scheinen diese Bedingungen, was die quantitative Ausbeute anbelangt, weit günstiger zu sein, als die vorhergehenden, doch gelang es mir trotz vielfacher Versuche nicht, ein Produkt zu erhalten, das ganz homogen war und somit die Säurebehandlung hätte entbehren können. Günstiger noch als verdünnte Salpetersäure, erwies sich konz. Essigsäure, sofern sie in der Kälte angewandt wurde, warme Essigsäure löste unter Sauerstoffentwicklung auch einen beträchtlichen Teil des Tetroxyds auf, selbst verdünnte, heiße Essigsäure wirkt schon stark zersetzend auf Bi_2O_4 ein, unter Bildung von löslichem Wismutacetat und freiem Sauerstoff. Auch bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure tritt unter Bildung von löslichem Wismutnitrat eine Sauerstoffentwicklung auf, die aber wohl nicht, wie SCHRADER meint, daher herrührt, daß ein höheres Oxyd als Bi_2O_4 unter Sauerstoffabgabe zersetzt wird und daß Bi_2O_4 als das Endprodukt dieser Zersetzung anzusehen sei, sondern die Sauerstoffentwicklung rührt von der Zersetzung des Tetroxyds selbst her. Auch hört dieselbe nach dem Herauslösen des Trioxyds nicht auf, sondern geht gleichmäßig weiter, bis alles Tetroxyd vollständig in Lösung gegangen ist. Die Substanzmenge verringert sich ferner bei der Säurebehandlung nicht erst, nachdem sich etwa inzwischen durch Zersetzen höherer Oxyde Tetroxyd gebildet hat, sondern schon mit Beginn der Einwirkung. Auch ist im Anfang die Sauerstoffentwicklung nicht stärker, was der Fall sein müßte, wenn eine gleichzeitige Zersetzung höherer Oxyde in Tetroxyd und von Tetroxyd in lösliches Nitrat stattfände. Enthielte schließlich das Reaktionsprodukt Wismutsäure, so würde diese (siehe unten) von verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen und müßte das

Produkt ein Gemenge sein, was nach den analytischen Daten auch nicht der Fall ist. Ich kann daher SCHBADER's Angaben dahin modifiziert bestätigen und erweitern:

I. Durch Kochen von Bi_2O_3 mit unterchlorigsaurem Kali, oder was dasselbe ist, durch Einleiten von Chlor in eine siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.05—1.35, in der Wismutoxyd suspendiert ist, entsteht ein Gemenge von Tetroxyd und Trioxyd, und zwar steigt darin der Gehalt an Tetroxyd proportional mit dem spez. Gew. der Lauge und deren Überschufs zum Wismutoxyd.

II. Durch Behandeln des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, oder mit Eisessig in der Kälte läßt sich das der Formel Bi_2O_4 entsprechende, wasserfreie Oxyd isolieren, dasselbe ist aber nicht als das Endzerzetzungsprodukt einer höheren Oxydationsstufe zu betrachten. —

In konzentrierter Salpetersäure ist das Tetroxyd leicht und ganz löslich.

Die nächsten Versuche beschäftigen sich jetzt mit der Darstellung der höchsten Oxydationsstufe des Wismuts, der Wismutsäure.

Zu diesem Zweck wurde Chlor in eine siedende Kalilauge mit einem spez. Gew. ansteigend von 1.38—1.52, in der Wismutoxyd in verschiedener Quantität suspendiert war, eingeleitet.

I. 10 g Bi_2O_3 wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.38 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{KOH} = 1 : 4$) zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet. Es resultierte ein braunrotes Reaktionsprodukt, das unter dem Mikroskop aber nicht einheitlich aussah, darum auch nicht analysiert wurde; zumal auch SCHBADER und MUIR angeben, daß ihre auf diese Weise dargestellten Reaktionsprodukte stets Gemenge waren.

Bei der Einwirkung heißer, konz. Salpetersäure löste sich der größte Teil glatt auf, es entwickelte sich reichlich Sauerstoff und ein gelbes Pulver blieb zurück, das ausgewaschen und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet, folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
0.5000 g entwickelten	0.2562 g J=0.01613 g O	= 3.23	% O.
0.5000 g enthielten	0.4517 g Bi_2O_3	= 90.34	„ Bi_2O_3 .
0.6284 g entwickelten	0.3165 g J=0.0199 g O	= 3.174	„ O.
0.6284 g enthielten	0.0415 g H_2O	= 6.6	„ H_2O .

Im Mittel also 90.34% Bi_2O_3 , 3.20% O und 6.6% H_2O . Die vorliegende Verbindung dürfte demnach wohl $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sein, die 3.1% O, 89.9% Bi_2O_3 und 7.0% H_2O verlangt.

Die Ausbeute betrug hierbei aber nur ca. 10—15% des Reaktionsproduktes, alles übrige löste sich in der Salpetersäure auf.

Wurde das Reaktionsprodukt, statt mit konzentrierter, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, so resultierte statt des orangegelben Pulvers ein gelbbraunes, das ausgewaschen und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet folgende analytische Daten ergab:

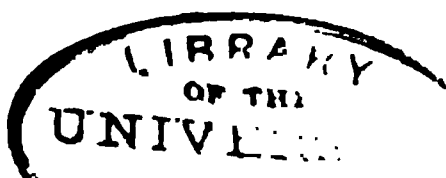
Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.000 g	0.4745 g J = 0.2991 g O	= 2.99 %	O.
1.000 g	0.9435 g Bi_2O_3	= 94.3	„ Bi_2O_3 .
1.000 g	0.0331 g K_2SO_4	= 1.9	„ K_2O .
0.5900 g	0.0083 g H_2O	= 1.4	„ H_2O .

Für diese Zahlen läßt sich keine annehmbare Formel aufstellen und ist das Produkt auch nicht einheitlich. Es scheint ein Gemenge von Bi_2O_4 , $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ und etwas Kali zu sein. Mit konz. Säure behandelt, löst sich das Tetroxyd auf und das beigemischte höhere Oxyd zersetzt sich in $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$. Somit bestätigt sich auch die zweite Angabe SCHRADER's, dessen Resultate sich überhaupt als sehr zuverlässig erwiesen haben, daß nämlich als Endprodukt der bei einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.385 entstehenden Körper — mit heißer, starker Salpetersäure — das Dihydrat des Tetroxyds $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ entsteht, und hinzusetzen möchte ich, daß das Reaktionsprodukt bei dem spez. Gew. der Lauge von 1.385 und dem Verhältnis $KOH:Bi_2O_3=4:1$, noch in der Hauptsache Bi_2O_4 ist, welches aber, wie die ferneren Versuche ergaben, bei steigender Konzentration und wachsendem Überschufs an Lauge abnimmt, zu Gunsten des Körpers, der sich mit konz. Salpetersäure zu $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ zersetzt.

Es läßt sich nun auch unschwer erklären, wie das von MUIR¹ beschriebene $Bi_2O_4 \cdot H_2O$, das er aus dem braunen Zwischenprodukt bei der Wismutsäure-Darstellung durch ganz kurze Einwirkung von starker Salpetersäure erhalten hat, zu verstehen ist. Dieses intermediäre Produkt enthielt eben noch sehr viel Bi_2O_4 (braune Farbe!), gemengt mit der höchsten Oxydationsstufe; durch nur kurzes Kochen wurde nicht alles Bi_2O_4 gelöst und es blieb ein Gemisch von Bi_2O_4 und $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ zurück, das, zufällig zu gleichen Teilen, der Formel $Bi_2O_4 \cdot H_2O$ entspricht.

SCHRADER konnte bei einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.385 in der Siedhitze und im Verhältnis von KOH zu Bi_2O_3 wie 6:1 keine Wismutsäure erzielen, er erhielt vielmehr nur eine gröfsere Aus-

¹ l. c.



beute an $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da MUIR wiederholt angiebt, daß es zur Darstellung der Säure sehr wesentlich sei, einen sehr grossen Überschufs an Alkali¹ zu haben, so wurde folgender Versuch angestellt.

III. 10 g Bi_2O_3 wurden in 500 g KOH vom spez. Gew. 1.397 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{KOH} = 1 : 20$) suspendiert, zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet. Diesmal wurde das Oxyd sehr schnell braun und schliesslich dunkelscharlachrot. Als sich die Farbe nicht mehr änderte, ward der Versuch abgebrochen und nun das erhaltene Produkt nach den Angaben MUIR's zuerst mit starker Salpetersäure kurz gekocht, wobei es hellscharlachrot wird, dann mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Wasser nachgewaschen, und über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet.

Angewandte Substanz:

Gefunden:

1.000 g	0.8868 g J=0.0562 g O	= 5.6 % O.
1.000 g	0.9007 g Bi_2O_3	= 90.07 „ Bi_2O_3 .
0.8192 g	0.0332 g H_2O	= 4.1 „ H_2O .
0.8192 g	0.0074 g K_2SO_4	= 0.39 „ K_2O .

Wie man sieht, ist dies immer noch keine reine Wismutsäure, doch ist schon etwa 85% davon darin enthalten, der Rest ist grösstenteils $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und etwas Kali.

Nach dieser Richtung wurde eine ganze Reihe von Versuchen unternommen. MUIR giebt an, daß das Reaktionsprodukt ein Gemenge von HBiO_3 , niederen Oxyden und Kali sei, welch letzteres sich durch Auskochen mit Wasser entfernen lasse. Zu diesem Zweck wurde eine Probe eines auf die angegebene Weise hergestellten Produktes mehrere Tage lang mit kochendem Wasser behandelt, ohne indessen frei von Kali zu werden. Es entspricht dies auch der Angabe von BERZELIUS, daß sich das Alkali auch durch tagelanges Kochen nicht ganz entfernen lasse.

Da aber beim Auswaschen mit kaltem Wasser das durchlaufende Wasser sehr bald alkalifrei wird, so lag der Gedanke nahe, daß das Kalium chemisch, wenn auch locker, gebunden sei, und daß das Reaktionsprodukt nicht Wismutsäure, sondern wismutsaures Kalium darstelle, dem noch niedere Oxyde beigemengt sind. Es wurde deshalb darnach getrachtet, ein Produkt zu erhalten, das keine niederen Oxyde mehr enthielt. Zu diesem Behuf wurde einmal ein 40 facher Überschufs von KOH spez. Gew. 1.40 genommen, wo-

¹ Bestimmte Angaben betreffend den Überschufs von KOH macht MUIR leider nicht.

durch es ermöglicht wurde, sehr lange Chlor einzuleiten; dann wurde ein Produkt der wiederholten Einwirkung von Chlor und einer Lauge vom spez. Gew. 1.4 im 20 fachen Überschuß unterworfen. In beiden Fällen resultierten schön scharlachrote und recht homogen aussehende Körper, die mit Wasser von 0° gewaschen wurden, um Zersetzung zu vermeiden, dann über H_2SO_4 getrocknet. Das beste Resultat aus der Reihe war:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.000 g	0.6727 g J=0.0423 g	O = 4.23 %	O.
1.000 g	0.7928 g Bi_2O_3	= 79.28 „	Bi_2O_3 .
1.000 g	0.2581 g K_2SO_4	= 13.9 „	K_2O .
0.5000 g	0.00175 g H_2O	= 3.5 „	H_2O .

Wasserfrei berechnet ergeben sich hieraus folgende Zahlen:

Gefunden:		Berechnet für KBiO_3 :	
O	= 4.4 %		5.4 %
Bi_2O_3	= 82.2 „		78.6 „
K_2O	= 14.4 „		15.9 „

Es scheint demnach nicht möglich zu sein, ein ganz homogenes Produkt zu erhalten, das frei von niederen Oxyden ist, doch spricht der hohe Kaligehalt für die darin enthaltene Verbindung KBiO_3 . Aus diesen Körpern konnte jedoch Wismutsäure erhalten werden, die wenig $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthielt.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.9027 g J=0.0572 g	O = 5.72 %	O.
1.0000 g	0.9077 g Bi_2O_3	= 90.77 „	Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0381 g H_2O	= 3.81 „	H_2O .

Die Wismutsäure verlangt 6.2 % O, 90.2 % Bi_2O_3 und 3.5 % H_2O .

Somit bestätigen sich ziemlich die Angaben MUIR's in betreff der Darstellbarkeit der Wismutsäure, wenngleich es mir nicht gelang, ganz reine Wismutsäure zu erhalten. Da er keine Sauerstoffbestimmungen ausgeführt hat, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch seine Produkte nicht den erforderlichen Sauerstoffgehalt besaßen. Das Erfordernis zur Darstellung des höchst oxydierten Körpers ist eben der bedeutende Überschuß an Lauge. SCHRADER arbeitete mit einem Verhältnis von $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3=6:1$ und konnte dabei keinen roten Körper erhalten. Einmal wandte er ein Verhältnis 10:1 an und erhielt auch schon ein weit besseres Resultat. Das Reaktionsprodukt wies bereits 3.57 % O, 83.8 % Bi_2O_3 , 8.46 %

K_2O und 3.9% H_2O auf. Gerade diesen Körper hat er aber nicht weiter verarbeitet und nicht versucht, daraus die Säure zu isolieren.

Das Mißlingen der Versuche SCHRADEB's, die Wismutsäure darzustellen, liegt also an dem von ihm zu gering gewählten Überschuss von Kalilauge.

Was nun die Versuche von HEINTZ betrifft, so läßt sich aus dessen nicht übereinstimmenden Resultaten kein Widerspruch ableiten, da er bei einer Temperatur von 50—60° arbeitete, wobei eben Gemische entstehen.

Die Versuche und Resultate von HOFMANN und von LORCH lassen sich aber schon ganz und gar nicht mit denen von MUTZ, ARPPE u. a. vergleichen und in Parallele stellen, wie das von LORCH fälschlicherweise geschehen ist, da dieselben unter zu verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden sind.

HOFMANN hatte, um die Bildung von Chlorat zu vermeiden und die von unterchlorigsaurem Salz zu begünstigen, das Chlor in die kalte Suspension eingeleitet, bis die Alkalinität der Lauge verschwunden war, setzte dann wieder Alkali im Überschuss zu und kochte das ganze jetzt auf. Es resultierten dann kalihaltige Körper, die sich in konzentrierter Salpetersäure auflösen und für die HOFMANN die Formel $xKBiO_3 + yBi_2O_3$ aufstellt, doch ergaben die Versuche von LORCH, daß der Sauerstoffgehalt für diese Formel viel zu gering ist, dieselbe mithin nicht aufrecht erhalten werden kann. Nach den neueren Untersuchungen von OETTEL u. a. entsteht auch beim Einleiten von Chlor in heiße Lauge zuerst unterchlorigsaures Salz und erst durch weiteres Einwirken von Chlor auf dieses Chlorat.

Nun findet aber das primär entstehende Hypochlorid sofort einen Angriffspunkt in dem suspendierten Wismutoxyd, dieses höher oxydierend, so daß eine Bildung von Chlorat gar nicht zu befürchten steht. Während also in diesem Fall unterchlorigsaures Kali in statu nascendi auf das Oxyd einwirkt, findet bei dem HOFMANN-LORCH'schen Verfahren ein Kochen des sich primär bildenden Kaliumbismutats mit Chlorat und besonders mit freiem Ätzkali statt. Nun tritt aber, wie ich unten noch zeigen werde, durch Kochen von Wismutsäure (resp. Bismutat) mit starker Lauge ein Sauerstoffverlust unter gleichzeitigem Eintritt von Kali ein.

Es ist klar, daß die so erhaltenen Resultate nicht mit den anderen verglichen werden dürfen, ebensowenig wie sie als Gegenbeweis dienen können.

MURR empfiehlt für die Darstellung der höchsten Oxydationsstufe als am günstigsten eine Kalilauge vom spez. Gew. 1.385. Nach meinen Versuchen ist bei dieser Konzentration dem Reaktionsprodukt noch ziemlich viel Bi_2O_3 beigemengt und enthielt ich die besten Ausbeuten mit einer Lauge von 1.40—1.45 spez. Gew. ARPPE giebt nun an, seine Wismutsäure bei Anwendung einer so starken Lauge erhalten zu haben, daß sie beim Erkalten erstarrt; es entspricht das ungefähr dem spez. Gew. zwischen 1.53 und 1.63, also einem Gehalt an KOH zwischen 49 und 57 %.

Ich machte mehrere Versuche mit KOH vom spez. Gew. 1.53—1.6. ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{KOH} = 1 : 20$) und erhielt braunrote Körper, die beim kurzen Kochen mit konz. Salpetersäure nicht kalifrei erhalten werden konnten. Eine Analyse ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.000 g	0.6667 g J = 0.0420 g O = 4.2 % O.		
1.000 g	0.8759 g Bi_2O_3	= 87.6 „	Bi_2O_3 .
1.000 g	0.1110 g K_2SO_4	= 6.0 „	K_2O .
0.9511 g	0.0237 g H_2O	= 2.5 „	H_2O .

also sowohl zu sauerstoffarm, als auch keineswegs kalifrei; wurde länger gekocht, so resultierte ein zwar kalifreier, doch für HBiO_3 bedeutend zu wenig Sauerstoff haltender rotgelber Körper. Über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet ergab ein derartig hergestelltes Präparat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.7740 g J = 0.0489 g O = 4.9 % O.		
1.0000 g	0.8986 g Bi_2O_3	= 89.9 „	Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0483 g H_2O	= 4.8 „	H_2O .

Atome:			
O	= 4.9 %	8	8O
Bi_2O_3	= 89.9 „	5	5 Bi_2O_3
H_2O	= 4.8 „	7	7 H_2O
= 3($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + 2($\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).			

Es ergibt sich hieraus, daß der so erhaltene Körper ein Gemenge ist, welches sehr annähernd auf 3 Mol. Wismutsäure 2 Mol. Tetroxyddihydrat enthält. Auch die Versuche SCHRADER's mit derartig konz. Lauge führten zu anderen Resultaten, als mit solcher vom spez. Gew. 1.38; er erhielt mit konz. Salpetersäure einen Körper: $\text{Bi} = 81.2\%$, $\text{O} = 13.7\%$, $\text{H}_2\text{O} = 5.16\%$ und berechnet dafür die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Diese Formel läßt sich indes auch anders auffassen, und zwar als $2(\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{Bi}_8\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, stellt also ein Ge-

Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in KOH .

Spez. Gewicht der Lauge	Temperatur	$\text{KOH} : \text{Bi}_2\text{O}_3$	Reaktionsprodukt	Es entsteht durch Einwirkung von verd. heißer HNO_3 konz. heißer HNO_3		Bemerkungen über Ausbeute u. s. w.
1.05—1.5	15°	Jedes Ver- hältnis	Unverändertes Bi_2O_3 .	—	—	—
1.05—1.35	95—100°	10—20 : 1	Gemenge von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 .	Bi_2O_5 . ¹	Löst sich auf.	¹ Die Ausbeute nimmt mit dem Überschufs und der Konzentration der Lauge zu.
1.35—1.38	Leicht siedend (100—110°)	10—20 : 1	Gemenge von KBiO_3 , Bi_2O_3 und Bi_2O_5 .	Gemenge von Bi_2O_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ¹	¹ In ganz kleiner Ausbeute.
1.39—1.5	Leicht siedend (110—120°)	20—30 : 1	Gemenge von KBiO_3 , niederen Oxyden und Wasser. ¹	Unhomogene Gemische von Bi_2O_3 , HBiO_3 , KBiO_3 u. s. w.	Kurze Einwirkung: HBiO_3 . Längere Einwirkung: $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	¹ Die Ausbeute an KBiO_3 nimmt mit dem Überschufs und der Konzentrat. der Lauge zu.
1.52—1.62	Leicht siedend (120—125°)	10—30 : 1	Gemenge von KBiO_3 und kalihaltigen niederen Oxyden	Unhomogene Gemische	Gemische von HBiO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ¹	¹ Die Ausbeute an HBiO_3 nimmt mit der Konzentrat. der Lauge ab.

menge gleicher Moleküle Wismutsäure und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dar, was mit meinen Resultaten ja auch in Einklang zu bringen wäre.

Es scheinen somit die Angaben ARPPE's nach dieser Richtung hin nicht ganz korrekt zu sein.

Die ferner von ARPPE beschriebene Methode zur Darstellung von wasserfreiem Pentoxyd durch Anwendung eines geringen Überschusses an Kalilauge konnte weder MUIR noch SCHRADER bestätigen. Ich machte mehrere Versuche, erhielt aber stets Gemenge mit einem bedeutenden Mindergehalt an Sauerstoff. Es scheint somit nicht möglich zu sein, auf diesem Wege zum Wismutpentoxyd zu gelangen.

Fasst man nun die verschiedenen Versuchsbedingungen und die dabei erhaltenen Resultate alle zusammen, so lassen sich dieselben in folgender Tabelle übersichtlich gruppieren.

(Siehe die Tabelle auf S. 102.)

Wie man sieht, lassen sich die meisten der sich widersprechenden Angaben der Litteratur sehr wohl in Einklang bringen. Es ist eben zur Erzielung gleichmäßiger Produkte eine peinlich genaue Angabe und Einhaltung der Versuchsbedingungen unumgänglich. Was nun das Verfahren selbst betrifft, so ist das Einleiten des Chlors eine sehr unangenehme Prozedur, einmal verstopft sich besonders bei den konzentrierten Laugen sehr leicht die Einleitungsröhre und ferner hat man kein Maß für die Menge des gesamten eingeleiteten Chlors. Daher wurde folgender Weg eingeschlagen, welcher diese Mängel nicht besitzt.

2. Versuche mit elektrolytischer Chlorentwicklung.

Der Gedanke, das Chlor in statu nascendi in der Lauge zu haben und damit eine stärker oxydierende Wirkung zu verbinden, außerdem die Möglichkeit, die Menge des sich entwickelnden Chlors ganz in der Hand zu haben und regulieren zu können, sowie die beschriebenen Mängel des Chloreinleitens, veranlaßten mich, das Chlor in der Lauge selbst zu entwickeln, und zwar durch Zusatz von Chlorkalium, das durch die Wirkung eines durch die Flüssigkeit geschickten Stromes in Chlor und Kali zersetzt wird. Auch hierbei wurden systematisch alle Versuchsbedingungen, soweit sie Aussicht auf Erfolg boten, durchprobiert und zeigten sich trotz der

Übereinstimmung der prinzipiellen Resultate doch wesentlich andere Bedingungen und Verhältnisse.

Die Versuche wurden in einer grossen CLASSEN'schen elektrolytischen Platinschale, die etwa 150 ccm bis zum Rand faßt, ausgeführt, und zwar war dieselbe stets als Anode geschaltet. Die Kathode bestand aus einem Platinblech, das zur Verhinderung der Abscheidung metallischen Wismuts durch ein Diaphragma eingeschlossen war. Dieses bestand meist aus einer kleinen Thonzelle, die die besten Resultate lieferte. Bei Anwendung ganz konzentrierter siedender Laugen (spez. Gew. 1.5—1.6) litten diese Zellen allerdings sehr, indem sie stark korrodiert und öfters auch durchlöchert wurden; es konnte dem durch Umwickeln der Zelle mit Pergamentpapier wirksam entgegengetreten werden, doch wuchs dadurch der Widerstand und damit die Badspannung in störender Weise (von 3—5 auf 10—15 Volt). Das Pergamentpapier selbst wurde dabei zwar schwarz, fiel aber nicht ab. An Stelle der Platinkathode wurde später ein Kohlenstab verwendet, da trotz aller Vorsicht, besonders bei korrodierter Zelle, sich manchmal Metall an der Kathode abschied, welches sich mit dem Platinblech legierte und dasselbe zerstörte.

Die Schale (Anodenraum) wurde angefüllt mit der Suspension von Wismutoxyd und Lauge verschiedenster Konzentration und in variierendem Verhältnis, ausserdem wurde Chlorkalium, fein gepulvert, hinzugegeben. Dasselbe vollständig in der Lauge aufzulösen, ist schwierig, auch nicht unbedingt nötig, da es beim Durchgang des Stromes an der Stromleitung teilnimmt und sich dann von selbst löst und dissoziiert. Der Kathodenraum wurde nur mit Lauge gleicher Konzentration angefüllt. Das ganze läßt sich, auf einem Stativ aufgestellt, während der Elektrolyse leicht durch eine untergestellte Flamme auf der gewünschten Temperatur halten. Die Strommessung geschah durch ein technisches Ampèremeter und Voltmeter; zwecks Messung der verbrauchten Strommenge resp. der entwickelten Menge Chlor oder Sauerstoff wurde zeitweilig ein Kupfervoltameter eingeschaltet.

a. Versuche mit Kalilauge.

Als ich eine Suspension von Wismutoxyd in Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.48, der Kaliumchlorid hinzugefügt war, in der beschriebenen Weise in einer als Anode geschalteten Platinschale siedend elektrolysierte, zeigte es sich, daß nicht, wie beim Einleiten

von Chlor in eine derartige Suspension, das Wismutoxyd sich braun und schliesslich rot färbte, sondern es änderte seine Farbe in keiner Weise, dafür setzte sich ein fester Beschlag von dunkelroter Farbe an der Schale an, während das in der Lauge suspendierte Oxyd mehr und mehr verschwand. Nach Unterbrechung des Stromes wurde die Lauge mit dem noch unveränderten Oxyd abgegossen, und der Schalenbeschlag, welcher fest an der Schale haftete, herausgelöst. Er sah anfangs nicht gleichfarbig aus, da er an manchen Stellen schwarz, an anderen rot erschien; nachdem er jedoch fein gepulvert und mit Wasser behandelt war, wurde er ganz gleichförmig dunkelrot. Eine Probe ward nun mit Wasser gewöhnlicher Temperatur so lange gewaschen, bis das Waschwasser kein Alkali mehr enthielt, dann über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.7589 g	$J = 0.04811$ g	$O = 4.81\%$ O.
1.0000 g	0.7739 g	Bi_2O_3	$= 77.39\%$ „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.2637 g	K_2SO_4	$= 14.25\%$ „ K_2O .
1.0000 g	0.0318 g	H_2O	$= 3.18\%$ „ H_2O .

Sowohl der Sauerstoff- wie der Kaligehalt sind für Kaliumbismutat etwas zu niedrig; es ist das Reaktionsprodukt demnach entweder kein reines Kaliumbismutat, oder aber dieses hat sich schon etwas zersetzt. Da nun LORCH angiebt, daß sein Natriumbismutat ein Waschen mit Wasser von 50° vertrug, ohne daß es sich zersetzte, so wurde eine zweite Probe auf einem Filter mit Wasser von 50° gewaschen. Das Waschen ward mehrere Tage hindurch fortgesetzt, das durchlaufende Wasser war aber noch immer alkalihaltig. Eine Probe nach 5tägigem Waschen ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.6517 g	$J = 0.0413$ g	$O = 4.1\%$ O.
1.0000 g	0.0663 g	K_2SO_4	$= 3.6\%$ „ K_2O .
1.0000 g	0.8814 g	Bi_2O_3	$= 88.14\%$ „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0434 g	H_2O	$= 4.34\%$ „ H_2O .

Die Substanz war demnach noch immer nicht alkalifrei, hatte aber bedeutend an Sauerstoff verloren, sie hatte sich also zum Teil schon weiter zersetzt. Eine einfache Formel läßt sich für dieselbe nicht aufstellen. Da das hartnäckige Zurückbleiben von Kali dennoch darauf hinweist, daß ursprünglich ein Kalisalz der Wismutsäure vorlag, das sich mit Wasser von etwa 15° schon in geringem Maße zersetzt haben mochte, so wurden je eine Probe des fein

gepulverten Schalenbeschlags mit Wasser von 0° und eine mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit alkalifrei war. Die beiden Präparate sahen ziemlich gleich dunkelscharlach-purpurrot aus. Über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet ergaben sie folgende Zahlen:

I. Präparat mit H_2O von 0° gewaschen.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.8077 g	J=0.0509 g	O= 5.09 % O.
1.0000 g	0.7724 g	Bi_2O_3	=77.2 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.2757 g	K_2SO_4	=14.9 „ K_2O .
1.0000 g	0.0307 g	H_2O	= 3.07 „ H_2O .

II. Präparat mit 99.8%igem Alkohol gewaschen.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.8168 g	J=0.0517 g	O= 5.17 % O.
1.0000 g	0.7698 g	Bi_2O_3	=76.98 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.2710 g	K_2SO_4	=16.12 „ K_2O .
1.0000 g	0.0289 g	H_2O	= 2.89 „ H_2O .

Berechnet man diese beiden Körper wasserfrei, so enthalten sie im Mittel

$$O = 5.28 \%, Bi_2O_3 = 79.4 \%, K_2O = 15.98 \%,$$

was nahezu den für $KBiO_3$ berechneten Zahlen mit

$$O = 5.4 \%, Bi_2O_3 = 78.6 \%, K_2O = 15.9 \%$$

entspricht. Der Schalenbeschlag kann also als reines homogenes Kaliumbismutat angesehen werden.

Behufs Prüfung der Substanz auf einen etwaigen Chlorgehalt wurden mehrere Proben mit Soda erhitzt, sodann die Masse ausgelaugt, die wässrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und schließlich mit Silbernitrat versetzt. Die Proben ergaben entweder die gänzliche Abwesenheit von Chlor, oder nur eine schwache opaleszierende Trübung.

Das Wasser haftete äußerst fest und hartnäckig und war selbst durch 8tägiges Trocknen im ausgepumpten Exsiccator über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure nicht zu entfernen. Indessen ist die Formel



welche 2.9% H_2O verlangt, zu unwahrscheinlich, als daß man es für chemisch gebunden halten könnte. Auch LORCH fand stets

einen bedeutenden Wassergehalt (zwischen 1 und 2 %) in seinem Natriumbismutat, hält das Wasser aber auch nur für mechanisch beigemengt und hartnäckig festgehalten.

Auffallend ist es jedoch, daß sich das Kaliumbismutat nicht wie das Natriumsalz mit Wasser von 50° waschen läßt, ohne sich zu zersetzen, ja die Zersetzung beginnt schon mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Um aus dem Kaliumbismutat das Kali zu entfernen, wurde eine Probe des Salzes mit Wasser ausgekocht, indessen konnte selbst nach 8tägigem Kochen bei beständig erneuertem Wasser in der überstehenden Flüssigkeit noch Kali nachgewiesen werden. Das Auskochen wurde schließlich unterbrochen, die Substanz gesammelt und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet.

Angewandte Substanz:

Gefunden:

1.0000 g	0.6617 g	J=0.0417 g	O= 4.17 % O.
1.0000 g	0.889 g	Bi_2O_3	=88.9 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0460 g	K_2SO_4	= 2.5 „ K_2O .
1.0000 g	0.0401 g	H_2O	= 4.01 „ H_2O .

Diese Zahlen ergeben, daß durch Kochen des Bismutats mit Wasser sämtliches Kali kaum oder nur äußerst langsam herausgezogen werden kann, die Substanz dabei aber beträchtlich an Sauerstoff verliert.

Diese Beobachtung stimmt mit der von LORCH überein, dessen Natriumbismutat durch Kochen mit Wasser ebenfalls den größten Teil seines aktiven Sauerstoffes verlor. Wenn MUIR allein durch Auskochen seines Reaktionsproduktes, das nicht einmal reines Bismutat war, die Wismutsäure erhalten haben will und dafür fast genau stimmende analytische Daten beibringt, so können diese kaum richtig sein, da es nach meinen Versuchen unmöglich erscheint, selbst aus reinem Bismutat, auch nur annähernd durch Auskochen mit Wasser die freie Säure zu erhalten. Eine Sauerstoffbestimmung hätte MUIR von der Unrichtigkeit dieser seiner Angabe sofort überzeugt.

Es wurde nun versucht, das Kali in gleicher Weise, wie aus dem auf chemischem Wege erhaltenen Produkt, durch Salpetersäure zu entfernen. So wurde eine Probe des Salzes mit konz. Salpetersäure ganz kurz aufgeköcht, wobei die Farbe in ein helles Scharlachrot übergeht, dann mit verdünnter Salpetersäure und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Eine geringe Zersetzung der gebildeten Wismutsäure zu orangegelbem $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ ist dabei nicht zu ver-

werden, wenn alles Kali entfernt werden soll, wie mich zahlreiche Versuche unter Bestimmung des jedesmaligen Sauerstoffgehaltes be-
 urteilen. Da aber das $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spezifisch leichter ist, so kann es
 den größten Teil von der schweren, scharlachroten Wismutsäure
 durch Abschlämmen, am leichtesten mit Hilfe einer Centrifugal-
 säule, getrennt werden.

Ich konnte auf diese Weise ein Produkt erzielen, das nur ganz
 geringe Mengen $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beigemischt enthält. Die Analyse eines
 reinen Präparats ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	Volumetrisch (auf 15° und 760 mm reduziert):	
	43.2 ccm O = 0.617 g O = 6.17 % O.	

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.9179 g J = 0.05817 g O = 5.82 % O.	
1.0000 g	0.9029 g Bi_2O_3	= 90.3 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0395 g H_2O	= 3.95 „ H_2O .

Da die Wismutsäure O = 6.2 % Bi_2O_3 = 90.2 % und H_2O = 3.5 %
 beträgt, so enthält vorliegende Substanz etwa 95 % HBiO_3 .

Ich habe die mannigfachsten Versuche angestellt, um ganz reine
 Wismutsäure zu erzielen, doch waren die oben angegebenen die
 besten Resultate. Es zeigte sich am günstigsten, ganz starke
 rauchende Salpetersäure anzuwenden, aber nur so kurz, daß sich eben
 das Kali herauslöst und das durch Einwirkung der Salpetersäure
 auf HBiO_3 sich bildende $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gerade noch lösen kann. Es
 läßt sich das nur empirisch und durch Übung erreichen. Bei der
 Säurebehandlung findet auch eine Sauerstoffentwicklung statt, diese
 muß aber nicht, wie LORCH meint, notwendigerweise zu sauerstoff-
 ärmeren Produkten führen, sondern der Sauerstoff rührt von dem
 Teil der Substanz her, welcher sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt,
 dabei aber in Lösung geht. Es sind dies immerhin ca. 20 % der
 ursprünglichen Menge.

Wendet man schwächere Säure an, so hat sich, bis alles Kali
 entfernt ist, zu viel $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet, das sich in der schwachen
 Säure nicht schnell genug löst.

Nach den Angaben MUR's konnte ich, ohne das beigemischte
 Tetroxyddihydrat durch Schlämmen zu entfernen, nicht zu dessen
 günstigen Resultaten gelangen.

Bei längerer Einwirkung heißer, nicht zu starker Salpetersäure
 (spez. Gew.) 1.3) resultiert als Endzersetzungsprodukt in einer Aus-
 beute von 40—50 % der angewandten Menge — das übrige ist unter

Sauerstoffabgabe in Lösung gegangen, als orangegelbes Pulver das schon mehrfach erwähnte Tetroxyddihydrat $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz:

Gefunden:

1.0000 g	0.5065 g J=0.0321 g O= 3.21 % O.
1.0000 g	0.8927 g Bi_2O_3 = 89.27 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0708 g H_2O = 7.08 „ H_2O .

Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 6.9 % H_2O .

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung warmer Essigsäure auf HBiO_3 ; das von HOFMANN und GEUTHER beschriebene, auf diese Weise erhaltene, Bi_4O_9 (wasserfrei) konnte niemals erhalten werden.

Erhitzt man das wismutsaure Kalium $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$, so geht bis etwa 120° zuerst das zurückgehaltene Wasser weg, dann wird die Substanz schwarz und bei etwa 300° , nachdem 2 Atom Sauerstoff entwichen sind, bleibt eine gelblichweiße Substanz zurück, deren Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ist. Ob diese nun chemisch gebunden sind, oder als Gemenge nebeneinander liegen, das konnte ich nicht definitiv entscheiden; jedenfalls war die Masse äußerst hygroskopisch, zog aus der Luft Wasser an und zersetzte sich mit diesem unter Erwärmen zu KOH und Bi_2O_3 . Durch kaltes Wasser liefs sich das Kaliumoxyd völlig ausziehen, so daß, wenn eine chemische Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} = \text{KBiO}_2$ bestanden, diese nur ganz locker ist und schon durch Wasser zersetzt wird. Daß sich alles K_2O mit Wasser quantitativ ausziehen läßt, zeigt folgende Analyse:

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} = 0.9198$ g. Diese wurden mit Wasser ausgelaugt. Im Filtrat gefunden (durch Eindampfen mit Schwefelsäure) 0.2634 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.1423$ g K_2O . Im Rückstand durch Lösen in Säure, Fällern mit Ammoniumkarbonat und Glühen: 0.7713 g Bi_2O_3 .

Zur Darstellung des $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ war das mit Wasser von 0° ausgewaschene Produkt von S. 30 gewählt; es wurden dort gefunden 14.9% K_2O und 77.24% Bi_2O_3 , was sehr gut mit obigen Zahlen übereinstimmt.

Es sei noch bemerkt, daß dort das Kali aus dem Filtrat vom Schwefelwismut bestimmt wurde, welches letzteres aus der bei der Sauerstoffbestimmung zurückbleibenden sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden war.

Völlig absoluter Alkohol blieb beim Waschen des $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ frei von Alkali, indessen ist auch Kaliumoxyd nicht in demselben

löslich. Es war mir somit nicht möglich, diese interessante Frage zu entscheiden.

Eine zweite interessante Erscheinung zeigte sich beim Erhitzen der Wismutsäure, nicht indessen bei dem Kalisalz. Bei einer Temperatur von 100—120° verliert die Wismutsäure ihr Hydratwasser, die Farbe geht von rot in braun und schliesslich in schwarz über, unter allmählicher Sauerstoffabgabe. Erhitzt man nun vorsichtig weiter, so wird bei etwa 300° die ganze Masse plötzlich intensiv ziegelrot und erst bei 400—500° etwa weicht diese rote Farbe der gewöhnlichen gelblichen Färbung glühenden Oxyds. Unterbricht man jedoch das Erhitzen bei 300°, wenn die Substanz die ziegelrote Farbe angenommen hat und lässt sie erkalten, so bleibt ein Oxyd von leuchtend goldgelber Farbe zurück; dasselbe wird beim erneuten Erhitzen auf 300° wieder feuerrot und beim Erkalten wieder goldgelb. Es erwies sich analysiert als reines Trioxyd und scheint nur eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Trioxydes zu sein. Unter dem Mikroskop zeigte es vielleicht etwas krystallinischeres Aussehen als das gewöhnliche Oxyd. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so verliert es schon nach wenigen Tagen plötzlich seine schöne Farbe und geht in die gewöhnliche schmutzig gelblich-weiße Trioxydfärbung über; gleichzeitig verliert es auch die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 300° rot zu werden. Eine luftdicht verschlossene und dunkel gehaltene Probe blieb durch zwei Monate hindurch unverändert, verblasste aber dann auch allmählich. Es ähnelt diese Erscheinung der Eigenschaft des Quecksilberoxyds, durch Erhitzen aus Mercuronitrat als rote allotrope Modifikation zu entstehen, die aber leicht in die gewöhnliche gelbe Form des Quecksilberoxyds übergeht. Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit der Wismutsäure weder von MUIR noch von anderen beobachtet worden, doch beschreiben OTTO¹ und SCHIFF² etwas ähnliches beim Oxydhydrat, nämlich, dass man durch schwaches Erhitzen desselben ein sehr schön gelbes Anhydrid erhalte, das indessen am Licht sehr bald mifsfarbig werde.

Für die Bildung des wismutsauren Kaliums als festen Schalenbeschlag wurden nun die Versuchsbedingungen ausprobiert und dabei folgendes festgestellt. Vor allem zeigte es sich, dass es nicht, wie beim Einleiten von Chlor, nötig ist, einen so grossen Überschuss

¹ *Lehrbuch* 3, 622.

² *Ann. Chem. Pharm.* 1861, 335.

an Kali im Verhältnis zum Wismutoxyd zu nehmen und erwies sich das Verhältnis $\text{KOH} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 5-7 : 1$ als völlig ausreichend. Was die Menge des Zusatzes an Chlorkalium anbetrifft, so genügt auf je 1 g Bi_2O_3 1—1.5 g KCl. Wurde ein großer Überschuss von Chlorkalium zugegeben und lange elektrolysiert, so daß also freies Chlor in statu nascendi auf das Kaliumbismutat wirkte, so war die Oberfläche des Schalenbeschlags glänzend blauschwarz, welche Färbung zwar beim Auswaschen mit Wasser verschwand, doch hielt die Substanz auch dann noch hartnäckig Chlor fest, welches erst bei der Behandlung mit Salpetersäure entwich. Dieser blauschwarze Körper scheint eine additionelle Verbindung von Chlor mit Bismutat zu sein, die aber durch Wasser zerstört wird. Gab man zu unausgewaschenem, also unterchlorigsaures Alkali enthaltendem Bismutat etwas Essigsäure, so wurde die rote Substanz durch das freiwerdende Chlor zuerst schwarz und erst auf Hinzugabe von Wasser hellscharlachrot. Die leichte Zersetzlichkeit dieser schwarzen Verbindung, sowie das Mislingen der Versuche, diesen Körper von dem nichtchlorierten Teil zu trennen, verhinderte eine analytische Bestimmung und die Eruierung seiner Zusammensetzung. Übrigens geben auch Brom und Jod solche schwarze Körper, die sich ganz analog den Chlorbismutaten verhalten.

Die Stromstärke, und damit auch die langsame oder schnelle Chlorentwicklung und Bildung von Bismutat übt keinen prinzipiellen Einfluß auf das Resultat aus, wird jedoch die Stromdichte größer als 300—400 Amp. pro Quadratmeter Anodenoberfläche, so verliert der Schalenbeschlag seine dichte und feste Beschaffenheit, wird locker und schwammig und ist dann infolge eingeschlossenen Trioxyds unhomogen. Das spez. Gew. der Lauge darf unbeschadet zwischen 1.4 und 1.5 schwanken, ganz gleichmäßig läßt sie sich ohnedies nicht halten, da durch das Zersetzen von Chlorkalium, sowie durch Wasserverdampfung die Konzentration bedeutend zunimmt. Wählt man gleich zu Beginn der Elektrolyse schon eine Kalilauge von 1.52 spez. Gew. und darüber, so wird der Niederschlag nicht so schön, auch ist die Ausbeute schlechter. Schon ARPPE beobachtete, daß bei der Darstellung seiner Wismutsäure etwas Wismut in der konz. Lauge gelöst enthalten war, welches auf Verdünnen mit Wasser hin als gelblichweißer Niederschlag ausfiel. Er hat denselben nicht näher untersucht, hält ihn aber für eine Verbindung von Wismutsäure mit wismutsaurem Kali. Auch ich fand, daß beim Eingießen der von dem Schalenbeschlag getrennten und von nicht-

oxydiertem Bi_2O_3 durch Asbest abfiltrierten Lauge in Wasser ein weißlicher, voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe wurde ausgewaschen und näher untersucht. Er enthielt geringe Mengen aktiven Sauerstoffes, doch zu wenig, als daß er einer homogenen Verbindung entsprochen hätte, der Rest war Oxydhydrat. Ich versuchte nun, ob Wismutoxyd in konz. Kalilauge löslich ist, was nach STROMEYER¹ auch beim Kochen nicht der Fall sein soll. Dabei zeigte es sich, daß in einer derartig starken Lauge Bi_2O_3 wohl löslich ist, wenn auch nur sehr wenig. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein weißer, voluminöser Niederschlag aus; derselbe erwies sich als alkalifrei und bestand aus Wismutoxydhydrat. Da aber aus der von dem Bismutat abgegossenen Lauge ein Oxydhydrat ausfiel, das aktiven Sauerstoff enthält, so mußte notwendigerweise auch ein höheres Oxyd in Lösung gegangen sein. Es wurde versucht, reines Kaliumbismutat mit einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.55 zu kochen, dabei ging in der That ein, wenn auch geringer, Teil des Bismutats in Lösung und fiel beim Erkalten sowohl, als auch beim Verdünnen mit Wasser als schwefelgelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet. Er war dabei viel dunkler geworden, und sah jetzt gelb-orange aus. Bei der Analyse erwies er sich als völlig kalifrei und ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.2253 g	0.1065 g	J = 0.00669 g O = 2.96 % O.
0.2253 g	0.2001 g	Bi_2O_3 = 88.8 „ Bi_2O_3 .
0.2085 g	0.0147 g	H_2O = 7.0 „ H_2O .

Es scheint mithin dieser Körper $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu sein, der 6.9 % H_2O , 89.9 % Bi_2O_3 und 3.1 % O erfordert, derselbe, der durch längere Einwirkung von konz. Salpetersäure auf HBiO_3 resp. KBiO_3 resultiert. Hieraus folgt, daß Wismutoxydhydrat in der Siedhitze durch verdünntes Alkali schon in das wasserfreie Oxyd umgewandelt wird, dieses durch konz. Lauge jedoch in geringem Maße aufgelöst wird und daraus als Oxydhydrat wieder ausfällt.

Wismutsäure löst sich in derselben Lauge unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff und fällt aus der Lösung als $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. — Der nicht in Lösung gegangene Rückstand des Bismutats hat sich

¹ Pogg. Ann. 26, 558.

nach das Kochen mit Lauge aber ebenfalls verändert, er wurde aschbraun, und konnte durch Auswaschen nicht wieder das rote Kaliumbismutat erhalten werden. Die Substanz, die vorher 5.2% Sauerstoff enthalten, hatte, wie die Analyse ergab, auch Sauerstoff verloren.

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g	0.7337 g J = 0.0465 g O = 4.65 % O.
1.0000 g	0.8231 g Bi ₂ O ₃ = 82.31 „ Bi ₂ O ₃ .
1.0000 g	0.1743 g K ₂ SO ₄ = 9.42 „ K ₂ O.
1.0000 g	0.0145 g H ₂ O = 2.9 „ H ₂ O.

Eine einheitliche Verbindung stellt der Körper wohl kaum dar; eher stimmt er mit den von HOFMANN gefundenen Körpern überein, was sich ja auch erklären läßt, da in beiden Fällen Bismutat mit überschüssigem Alkali gekocht wurde.

Fasst man diese Verhältnisse alle zusammen, so dürften für die Darstellung von wismutsaurem Kalium folgendes die günstigsten Bedingungen sein: Auf je 10 g Wismutoxyd 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.45 und 15 g Kaliumchlorid. Die günstigste Temperatur ist einige Grad unter dem Siedepunkt der Lauge. Man elektrolysiert unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte $D = 2$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm², bis der größte Teil des suspendierten Oxyds sich niedergeschlagen hat. Man kann, ohne den Niederschlag abzulösen, in derselben Schale bei frischer Beschickung eine zweite Elektrolyse ansetzen, wobei man erst kalt elektrolysiert und dann allmählig erwärmt, und so eine feste kompakte Schicht von mehreren Millimeter Stärke und 20—30 g Gewicht erhalten.

Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen ist die Ausbeute fast quantitativ, wie folgende Versuche zeigen.

a. Dauer der Elektrolyse 15 Minuten.

$D = 2 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²; Spannung anfangs 5 Volt bis auf 10 Volt steigend.

Zunahme der Kathode des eingeschalteten Kupfervoltameters = 1.0218 g, diesen entspräche ein elektrochem. Äquivalent von 0.258 g O (1 Amp.-Stunde = 1.684 g Cu = 0.299 g O).

Auf der Schale niedergeschlagen 4.50 g Bismutat. Diese enthalten 0.2340 g aktiven Sauerstoff, also über 90 % der Theorie.

b. Dauer der Elektrolyse 20 Minuten.

$J = 2$ Amp. ($D = 2 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²).

Spannung: 3 Volt steigend auf 8 Volt.

Zunahme der Kathode des Kupfervoltameters = 1.3842 g Cu = 0.349 g O.

Es haben sich niedergeschlagen 6.442 g KBiO₃ = 0.335 g O = 96 % der Theorie

Man kann somit in einer Schale, die ca. 150 g Lauge bequem faßt, bei einer Oberfläche von ca. 100 ccm mit einem Strom von 2 bis 3 Amp. in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde 10 g Bi_2O_3 fast vollständig in KBiO_3 überführen.

Diese Methode hat aber vor dem Verfahren des Chloreinleitens ganz bedeutende Vorteile. Das lästige Entwickeln des Chlors und der grofse notwendige Überschufs an Lauge fallen hierbei weg und schliefslich gelangt man hier zu einem konstanten einheitlichen Körper, dort aber nur zu einem Gemenge, aus dem das Salz nicht isoliert werden kann.

Wendet man statt der Lauge vom spez. Gew. 1.4 und darüber eine solche vom spez. Gew. 1.37 an, so verläuft die Reaktion in anderer Weise. Es bildet sich dann nur wenig Schalenbeschlag, das suspendierte Oxyd bleibt nicht gelb, wie bei den vorigen Versuchen, sondern färbt sich bald orange und schliefslich braun.

Der Schalenbeschlag, von der Suspension getrennt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, erwies sich analysiert als KBiO_3 . (Eine Sauerstoffbestimmung ergab 5.17% O.)

Das in der Lauge suspendierte braune Produkt wurde ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, erschien aber unter dem Mikroskop unhomogen. In konz. Salpetersäure löste es sich vollständig auf, mit verdünnter Salpetersäure digeriert, oder, mit kaltem Eisessig gewaschen, hinterblieb ein dunkelbrauner homogener Körper, über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet ergab derselbe:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.5000 g	0.2659 g J = 0.0168 g O = 3.36 % O.	
0.5000 g	0.4825 g Bi_2O_3	= 96.5 „ Bi_2O_3 .
0.8011 g	0.0011 g H_2O	= 0.14 „ H_2O .

Es ist somit Wismuttetroxyd Bi_2O_4 , für das sich 3.3% O und 96.7% Bi_2O_3 berechnen.

Verringert man die Konzentration der Lauge noch weiter bis zum spez. Gew. 1.05, so bildet sich bei der Elektrolyse gar kein roter Schalenbeschlag mehr, dagegen wird das ganze suspendierte Oxyd braun. Es konnte jedoch nicht erreicht werden, daß das suspendierte Reaktionsprodukt völlig homogen und frei von unoxydiertem Trioxyd war. Durch Behandeln mit verdünnter warmer Salpetersäure oder kaltem Eisessig resultierte auch hier Bi_2O_4 .

Wie ersichtlich, ist bei Anwendung von verdünnten Laugen das Resultat genau dasselbe, wie beim Einleiten von Chlor; ein Schalen-

beschlag von Tetroxyd konnte auf diese Weise nicht erzielt werden. Immerhin ist auch diese Methode zur Darstellung von Tetroxyd weit angenehmer als die rein chemische. Die Stromdichte betrug auch hier zwischen 200 und 300 Amp. pro Quadratmeter und wurden auf je 10 g Bi_2O_3 100—150 g KOH und 10—15 g KCl angewandt.

Das Tetroxyd konnte übrigens auch ohne Diaphragma erhalten werden, doch war die Ausbeute dabei schlecht, da der größte Teil des Wismuts sich als schwammiges Metall an der Kathode abschied. Wie das eingeleitete, so wirkt auch das elektrolytisch entwickelte Chlor auf in kalter Lauge suspendiertes Wismutoxyd so gut wie gar nicht ein und erst beim Erwärmen bilden sich, je nach Konzentration der Lauge, Tetroxyd oder Bismutat oder beides.

b. Versuche mit NaOH.

Ich versuchte nun auf demselben Wege auch das Natriumbismutat darzustellen und elektrolysierte zu diesem Zwecke zuerst eine siedende Suspension von Bi_2O_3 in Natronlauge vom spez. Gew. 1.48 mit einer Stromdichte $D = 2$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm².

Im Gegensatz zur Kalilauge bildete sich aber kein oder nur verschwindend wenig Schalenbeschlag und das suspendierte Oxyd färbte sich allmählich rotbraun. Als es sich nicht weiter veränderte, goß ich die Suspension in Wasser, dabei verwandelte sich das rote Oxyd in einen hellgelben Körper, der indessen nach dem Auswaschen und Trocknen sich als unhomogen erwies. Durch Aufkochen mit heißem Wasser oder durch Behandeln mit sehr verdünnter Essigsäure änderte das hellgelbe, ziemlich voluminöse Produkt sein Aussehen, es wurde hell- bis dunkelbraun und setzte sich zu Boden nieder. Leider konnte auch auf diese Weise kein einheitliches Produkt erhalten werden. Behandelt man das durch Eingießen in Wasser gelb gewordene Produkt mit stärkerer Säure, so löst es sich unter Sauerstoffabgabe auf. Ich fand ferner, daß Wismutoxyd in konzentrierter Natronlauge bedeutend leichter löslich ist als in Kalilauge und daraus beim Eingießen in Wasser als Hydrat wieder ausfällt. Es ist daher anzunehmen, daß auch das gebildete Natriumbismutat sich in größerer Menge in Natronlauge löst und daraus analog dem Kaliumbismutat als ein Hydrat sich wieder ausscheidet. Es bestände demnach der durch die Einwirkung von Wasser auf die rote Suspension — welche ein Gemisch von Natriumbismutat und Trioxyd etc. darstellt — entstandene gelbe Körper aus einem Gemenge von verschiedenen Oxydhydraten, die ja alle mehr oder

weniger von gelber bis roter Farbe sind. Kocht man das noch etwas alkalihaltige Produkt mit Wasser, so erfolgt eine teilweise Wasserabgabe, behandelt man es mit verdünnter Säure, so lösen sich die niederen Oxydhydrate zum Teil auf, daher ein dunkleres, sauerstoffreicheres Produkt zurückbleibt. Wie schon erwähnt, konnte auf diese Weise kein homogenes Produkt erhalten werden. Daß der Körper sich in starker Salpetersäure auflöst, stimmt mit der Angabe von LORCH überein, daß Natriumbismutat durch Säuren zersetzt und aufgelöst wird.

Es verhalten sich demnach die Kalium- und Natriumverbindungen der Wismutsäure durchaus verschieden.

3. Die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes auf Wismutsalzlösungen.

Im Anschluß an die beschriebenen Versuche, das Einleiten von Chlor zwecks Darstellung von Superoxyden durch elektrolytische Chlorentwicklung zu ersetzen, wurden jetzt noch einige Versuche angestellt, welche dahin zielten, Superoxyde aus Wismutsalzlösungen durch die oxydierende Wirkung des Stromes zu erhalten. LORCH hat nach dieser Richtung hin schon die verschiedensten Versuche gemacht, ohne irgend ein Resultat zu erzielen; er konnte auch das bereits 1870 von WERNICKE beschriebene, auf diesem Wege dargestellte $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht erhalten.

a. Das Superoxyd von WERNICKE.

Nach den Angaben WERNICKE's wurde Wismutoxydhydrat in alkalischer Tartratlösung aufgelöst. Ich änderte diese Angaben nur dahin ab, daß nicht in einem Glasgefäß mit zwei Platinblechen als Elektroden gearbeitet wurde, sondern die Wismutsalzlösung befand sich in einer CLASSEN'schen Schale, die als Anode geschaltet war, während als Kathode ein Platinblech fungierte, welches in die Lösung entweder direkt oder von einer Thonzelle umschlossen, eintauchte. Bei einem Strom von 1 Amp. ($D=1 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²) schied sich in beiden Fällen ein brauner, in dickerer Schicht schwarz werdender Niederschlag an der Schale ab. Derselbe wog bei beiden Elektrolysen nur einige Decigramm, doch mit Diaphragma wesentlich mehr als ohne solches. Der Beschlag wurde in der gewogenen Schale ausgewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 und konz. H_2SO_4 sorgfältig getrocknet.

Angewandte Substanz:

Gefunden:

0.3124 g	0.1563 g	J = 0.00976 g	O = 3.17 % O.
0.3124 g	0.3028 g	Bi ₂ O ₃	= 96.95 „ Bi ₂ O ₃ .
0.2891 g	0.0026 g	H ₂ O	= 0.89 „ H ₂ O.

Es war mir auffallend, daß WERNICKE sein Bi₂O₄.2H₂O als einen schwarzen Körper beschrieben hatte, während doch das von SCHRADER dargestellte und auch in dieser Arbeit auf die verschiedenste Weise erhaltene Tetroxyddihydrat stets ein gelbes-orangefarbenes Pulver war. Wie obige Analyse zeigt, ist in der That das braune Oxyd WERNICKE's nahezu wasserfrei, wenngleich das Trocknen des auf der Schale festsitzenden Niederschlags nicht so leicht ist, als bei einer lockeren Substanz, und kann wohl sicher als das Anhydrid Bi₂O₄ betrachtet werden, für welches sich 3.3% O und 96.7% Bi₂O₃ berechnen. Ganz eigentümlich ist die schon von WERNICKE beobachtete und hier ebenfalls bestätigte Thatsache, daß das Tetroxyd sich nur bei geringer Stromdichte abscheidet, bei größerer dagegen der Niederschlag sauerstoffärmer wird, bis schließlich bei ganz hoher Stromdichte sich fast reines Trioxyd abscheidet. In anderen Fällen wird durch größere Stromdichte eine intensivere Oxydation hervorgerufen, hier ist es gerade umgekehrt. Vielleicht hängt diese auffallende Erscheinung damit zusammen, daß bei größerer Stromdichte speziell die Weinsäure in anderer Weise zerlegt wird und dadurch das gelöste Trioxyd sich ausscheidet und als Anion sich ebenfalls an der Anode niederschlägt.

b. Die Superoxyde aus saurer Lösung.

CLASSEN, LUCKOW und SCHUCHT¹ geben an, daß bei der Elektrolyse saurer Wismutsalzlösungen sich an der Anode Superoxyde niederschlagen. SCHUCHT bezeichnet sie als gelbe Wismutsäure. Diese kurze Angabe ohne jeden analytischen Beleg läßt schon a priori vermuten, daß hierbei nicht thatsächlich Wismutsäure entsteht, die auch nicht gelb ist; da aber auch die Zusammensetzung der anderen beobachteten Superoxyde nicht untersucht ist, so wurden die Versuche von mir wiederholt. Wie bei obigen Versuchen wurde die Elektrolyse in einer CLASSEN'schen Schale als Anode und einem Platinblech als Kathode vorgenommen. Da es sich zeigte, daß ohne Anwendung eines Diaphragmas sich aus den verschiedensten

¹ l. c.

meiden, wenn alles Kali entfernt werden soll, wie mich zahlreiche Versuche unter Bestimmung des jedesmaligen Sauerstoffgehaltes belehrten. Da aber das $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spezifisch leichter ist, so kann es zum größten Teil von der schweren, scharlachroten Wismutsäure durch Abschlämmen, am leichtesten mit Hilfe einer Centrifugal-schleuder, getrennt werden.

Ich konnte auf diese Weise ein Produkt erzielen, das nur ganz geringe Mengen $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beigemengt enthält. Die Analyse eines so erhaltenen Präparats ergab:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g	Volumetrisch (auf 15° und 760 mm reduziert):
	43.2 ccm O = 0.617 g O = 6.17 % O.

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g	0.9179 g J = 0.05817 g O = 5.82 % O.
1.0000 g	0.9029 g Bi_2O_3 = 90.3 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0395 g H_2O = 3.95 „ H_2O .

Da die Wismutsäure O = 6.2 % Bi_2O_3 = 90.2 % und H_2O = 3.5 % erfordert, so enthält vorliegende Substanz etwa 95 % HBiO_3 .

Ich habe die mannigfachsten Versuche angestellt, um ganz reine Wismutsäure zu erzielen, doch waren die oben angegebenen die besten Resultate. Es zeigte sich am günstigsten, ganz starke kochende Salpetersäure anzuwenden, aber nur so kurz, daß sich eben das Kali herauslöst und das durch Einwirkung der Salpetersäure auf HBiO_3 sich bildende $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gerade noch lösen kann. Es läßt sich das nur empirisch und durch Übung erreichen. Bei der Säurebehandlung findet auch eine Sauerstoffentwicklung statt, diese muß aber nicht, wie LORCH meint, notwendigerweise zu sauerstoffärmeren Produkten führen, sondern der Sauerstoff rührt von dem Teil der Substanz her, welcher sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt, dabei aber in Lösung geht. Es sind dies immerhin ca. 20 % der ursprünglichen Menge.

Wendet man schwächere Säure an, so hat sich, bis alles Kali entfernt ist, zu viel $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet, das sich in der schwachen Säure nicht schnell genug löst.

Nach den Angaben MUIR's konnte ich, ohne das beigemengte Tetroxyddihydrat durch Schlämmen zu entfernen, nicht zu dessen günstigen Resultaten gelangen.

Bei längerer Einwirkung heißer, nicht zu starker Salpetersäure (spez. Gew.) 1.3) resultiert als Endzersetzungsprodukt in einer Ausbeute von 40—50 % der angewandten Menge — das übrige ist unter

Sauerstoffabgabe in Lösung gegangen, als orangegelbes Pulver das schon mehrfach erwähnte Tetroxyddihydrat $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz:

Gefunden:

1.0000 g	0.5065 g	J=0.0321 g	O= 3.21 % O.
1.0000 g	0.8927 g	Bi_2O_3	= 89.27 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0708 g	H_2O	= 7.08 „ H_2O .

Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 6.9 % H_2O .

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung warmer Essigsäure auf HBiO_3 ; das von HOFMANN und GEUTHER beschriebene, auf diese Weise erhaltene, Bi_4O_9 (wasserfrei) konnte niemals erhalten werden.

Erhitzt man das wismutsaure Kalium $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$, so geht bis etwa 120° zuerst das zurückgehaltene Wasser weg, dann wird die Substanz schwarz und bei etwa 300° , nachdem 2 Atom Sauerstoff entwichen sind, bleibt eine gelblichweiße Substanz zurück, deren Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ist. Ob diese nun chemisch gebunden sind, oder als Gemenge nebeneinander liegen, das konnte ich nicht definitiv entscheiden; jedenfalls war die Masse äußerst hygroskopisch, zog aus der Luft Wasser an und zersetzte sich mit diesem unter Erwärmen zu KOH und Bi_2O_3 . Durch kaltes Wasser liefs sich das Kaliumoxyd völlig ausziehen, so dafs, wenn eine chemische Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} = \text{KBiO}_2$ bestanden, diese nur ganz locker ist und schon durch Wasser zersetzt wird. Dafs sich alles K_2O mit Wasser quantitativ ausziehen läfst, zeigt folgende Analyse:

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} = 0.9198$ g. Diese wurden mit Wasser ausgelaugt. Im Filtrat gefunden (durch Eindampfen mit Schwefelsäure) 0.2634 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.1423$ g K_2O . Im Rückstand durch Lösen in Säure, Fällen mit Ammoniumkarbonat und Glühen: 0.7713 g Bi_2O_3 .

Zur Darstellung des $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ war das mit Wasser von 0° ausgewaschene Produkt von S. 30 gewählt; es wurden dort gefunden 14.9 % K_2O und 77.24 % Bi_2O_3 , was sehr gut mit obigen Zahlen übereinstimmt.

Es sei noch bemerkt, dafs dort das Kali aus dem Filtrat vom Schwefelwismut bestimmt wurde, welch' letzteres aus der bei der Sauerstoffbestimmung zurückbleibenden sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden war.

Völlig absoluter Alkohol blieb beim Waschen des $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ frei von Alkali, indessen ist auch Kaliumoxyd nicht in demselben

löslich. Es war mir somit nicht möglich, diese interessante Frage zu entscheiden.

Eine zweite interessante Erscheinung zeigte sich beim Erhitzen der Wismutsäure, nicht indessen bei dem Kalisalz. Bei einer Temperatur von 100—120° verliert die Wismutsäure ihr Hydratwasser, die Farbe geht von rot in braun und schliesslich in schwarz über, unter allmählicher Sauerstoffabgabe. Erhitzt man nun vorsichtig weiter, so wird bei etwa 300° die ganze Masse plötzlich intensiv ziegelrot und erst bei 400—500° etwa weicht diese rote Farbe der gewöhnlichen gelblichen Färbung glühenden Oxyds. Unterbricht man jedoch das Erhitzen bei 300°, wenn die Substanz die ziegelrote Farbe angenommen hat und lässt sie erkalten, so bleibt ein Oxyd von leuchtend goldgelber Farbe zurück; dasselbe wird beim erneuten Erhitzen auf 300° wieder feuerrot und beim Erkalten wieder goldgelb. Es erwies sich analysiert als reines Trioxyd und scheint nur eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Trioxydes zu sein. Unter dem Mikroskop zeigte es vielleicht etwas krystallinischeres Aussehen als das gewöhnliche Oxyd. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so verliert es schon nach wenigen Tagen plötzlich seine schöne Farbe und geht in die gewöhnliche schmutzig gelblich-weiße Trioxydfärbung über; gleichzeitig verliert es auch die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 300° rot zu werden. Eine luftdicht verschlossene und dunkel gehaltene Probe blieb durch zwei Monate hindurch unverändert, verblasste aber dann auch allmählig. Es ähnelt diese Erscheinung der Eigenschaft des Quecksilberoxyds durch Erhitzen aus Mercuronitrat als rote allotrope Modifikation zu entstehen, die aber leicht in die gewöhnliche gelbe Form des Quecksilberoxyds übergeht. Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit der Wismutsäure weder von MUIR noch von anderen beobachtet worden, doch beschreiben OTTO¹ und SCHIFF² etwas ähnliches beim Oxydhydrat, nämlich, dass man durch schwaches Erhitzen desselben ein sehr schön gelbes Anhydrid erhalte, das indessen am Licht sehr bald misfarbig werde.

Für die Bildung des wismutsauren Kaliums als festen Schalenbeschlag wurden nun die Versuchsbedingungen ausprobiert und dabei folgendes festgestellt. Vor allem zeigte es sich, dass es nicht wie beim Einleiten von Chlor, nötig ist, einen so grossen Überschuss

¹ *Lehrbuch* 3, 622.

² *Ann. Chem. Pharm.* 1861, 335.

an Kali im Verhältnis zum Wismutoxyd zu nehmen und erwies sich das Verhältnis $\text{KOH} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 5-7 : 1$ als völlig ausreichend. Was die Menge des Zusatzes an Chlorkalium anbetrifft, so genügt auf je 1 g Bi_2O_3 1—1.5 g KCl. Wurde ein großer Überschuss von Chlorkalium zugegeben und lange elektrolysiert, so daß also freies Chlor in statu nascendi auf das Kaliumbismutat wirkte, so war die Oberfläche des Schalenbeschlags glänzend blauschwarz, welche Färbung zwar beim Auswaschen mit Wasser verschwand, doch hielt die Substanz auch dann noch hartnäckig Chlor fest, welches erst bei der Behandlung mit Salpetersäure entwich. Dieser blauschwarze Körper scheint eine additionelle Verbindung von Chlor mit Bismutat zu sein, die aber durch Wasser zerstört wird. Gab man zu unausgewaschenem, also unterchlorigsaures Alkali enthaltendem Bismutat etwas Essigsäure, so wurde die rote Substanz durch das freiwerdende Chlor zuerst schwarz und erst auf Hinzugabe von Wasser hellscharlachrot. Die leichte Zersetzlichkeit dieser schwarzen Verbindung, sowie das Mißlingen der Versuche, diesen Körper von dem nichtchlorierten Teil zu trennen, verhinderte eine analytische Bestimmung und die Eruierung seiner Zusammensetzung. Übrigens geben auch Brom und Jod solche schwarze Körper, die sich ganz analog den Chlorbismutaten verhalten.

Die Stromstärke, und damit auch die langsame oder schnelle Chlorentwicklung und Bildung von Bismutat übt keinen prinzipiellen Einfluß auf das Resultat aus, wird jedoch die Stromdichte größer als 300—400 Amp. pro Quadratmeter Anodenoberfläche, so verliert der Schalenbeschlag seine dichte und feste Beschaffenheit, wird locker und schwammig und ist dann infolge eingeschlossenen Trioxyds unhomogen. Das spez. Gew. der Lauge darf unbeschadet zwischen 1.4 und 1.5 schwanken, ganz gleichmäßig läßt sie sich ohnedies nicht halten, da durch das Zersetzen von Chlorkalium, sowie durch Wasserverdampfung die Konzentration bedeutend zunimmt. Wählt man gleich zu Beginn der Elektrolyse schon eine Kalilauge von 1.52 spez. Gew. und darüber, so wird der Niederschlag nicht so schön, auch ist die Ausbeute schlechter. Schon ARPPE beobachtete, daß bei der Darstellung seiner Wismutsäure etwas Wismut in der konz. Lauge gelöst enthalten war, welches auf Verdünnen mit Wasser hin als gelblichweißer Niederschlag ausfiel. Er hat denselben nicht näher untersucht, hält ihn aber für eine Verbindung von Wismutsäure mit wismutsaurem Kali. Auch ich fand, daß beim Eingießen der von dem Schalenbeschlag getrennten und von nicht-

oxydiertem Bi_2O_3 durch Asbest abfiltrierten Lauge in Wasser ein weißlicher, voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe wurde ausgewaschen und näher untersucht. Er enthielt geringe Mengen aktiven Sauerstoffes, doch zu wenig, als daß er einer homogenen Verbindung entsprochen hätte, der Rest war Oxydhydrat. Ich versuchte nun, ob Wismutoxyd in konz. Kalilauge löslich ist, was nach STROMEYER¹ auch beim Kochen nicht der Fall sein soll. Dabei zeigte es sich, daß in einer derartig starken Lauge Bi_2O_3 wohl löslich ist, wenn auch nur sehr wenig. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein weißer, voluminöser Niederschlag aus; derselbe erwies sich als alkalifrei und bestand aus Wismutoxydhydrat. Da aber aus der von dem Bismutat abgegossenen Lauge ein Oxydhydrat ausfiel, das aktiven Sauerstoff enthält, so mußte notwendigerweise auch ein höheres Oxyd in Lösung gegangen sein. Es wurde versucht, reines Kaliumbismutat mit einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.55 zu kochen, dabei ging in der That ein, wenn auch geringer, Teil des Bismutats in Lösung und fiel beim Erkalten sowohl, als auch beim Verdünnen mit Wasser als schwefelgelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet. Er war dabei viel dunkler geworden, und sah jetzt gelb-orange aus. Bei der Analyse erwies er sich als völlig kalifrei und ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
0.2253 g	0.1065 g	J=0.00669 g	O= 2.96 % O.
0.2253 g	0.2001 g	Bi_2O_3	= 88.8 „ Bi_2O_3 .
0.2085 g	0.0147 g	H_2O	= 7.0 „ H_2O .

Es scheint mithin dieser Körper $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu sein, der 6.9% H_2O , 89.9% Bi_2O_3 und 3.1% O erfordert, derselbe, der durch längere Einwirkung von konz. Salpetersäure auf HBiO_3 resp. KBiO_3 resultiert. Hieraus folgt, daß Wismutoxydhydrat in der Siedhitze durch verdünntes Alkali schon in das wasserfreie Oxyd umgewandelt wird, dieses durch konz. Lauge jedoch in geringem Maße aufgelöst wird und daraus als Oxydhydrat wieder ausfällt.

Wismutsäure löst sich in derselben Lauge unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff und fällt aus der Lösung als $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. — Der nicht in Lösung gegangene Rückstand des Bismutats hat sich

¹ Pogg. Ann. 26, 558.

nach das Kochen mit Lauge aber ebenfalls verändert, er wurde affeebraun, und konnte durch Auswaschen nicht wieder das rote Kaliumbismutat erhalten werden. Die Substanz, die vorher 5.2% Sauerstoff enthalten, hatte, wie die Analyse ergab, auch Sauerstoff verloren.

Angewandte Substanz:

Gefunden:

1.0000 g	0.7337 g	J = 0.0465 g	O = 4.65 % O.
1.0000 g	0.8231 g	Bi ₂ O ₃	= 82.31 „ Bi ₂ O ₃ .
1.0000 g	0.1743 g	K ₂ SO ₄	= 9.42 „ K ₂ O.
1.0000 g	0.0145 g	H ₂ O	= 2.9 „ H ₂ O.

Eine einheitliche Verbindung stellt der Körper wohl kaum dar; eher stimmt er mit den von HOFMANN gefundenen Körpern überein, was sich ja auch erklären läßt, da in beiden Fällen Bismutat mit überschüssigem Alkali gekocht wurde.

Fasst man diese Verhältnisse alle zusammen, so dürften für die Darstellung von wismutsaurem Kalium folgendes die günstigsten Bedingungen sein: Auf je 10 g Wismutoxyd 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.45 und 15 g Kaliumchlorid. Die günstigste Temperatur ist einige Grad unter dem Siedepunkt der Lauge. Man elektrolysiert unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte $D = 2$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm², bis der größte Teil des suspendierten Oxyds sich niedergeschlagen hat. Man kann, ohne den Niederschlag abzulösen, in derselben Schale bei frischer Beschickung eine zweite Elektrolyse ansetzen, wobei man erst kalt elektrolysiert und dann allmählig erwärmt, und so eine feste kompakte Schicht von mehreren Millimeter Stärke und 20—30 g Gewicht erhalten.

Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen ist die Ausbeute fast quantitativ, wie folgende Versuche zeigen.

a. Dauer der Elektrolyse 15 Minuten.

$D = 2 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²; Spannung anfangs 5 Volt bis auf 10 Volt steigend.

Zunahme der Kathode des eingeschalteten Kupfervoltameters = 1.0218 g, diesen entspräche ein elektrochem. Äquivalent von 0.258 g O (1 Amp.-Stunde = 1.684 g Cu = 0.299 g O).

Auf der Schale niedergeschlagen 4.50 g Bismutat. Diese enthalten 0.2340 g aktiven Sauerstoff, also über 90 % der Theorie.

b. Dauer der Elektrolyse 20 Minuten.

$J = 2$ Amp. ($D = 2 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²).

Spannung: 3 Volt steigend auf 8 Volt.

Zunahme der Kathode des Kupfervoltameters = 1.3842 g Cu = 0.349 g O.

Es haben sich niedergeschlagen 6.442 g KBiO₃ = 0.335 g O = 96 % der Theorie

wird, vorgezogen werden muß. Zur Orientierung für die im folgenden beschriebene Untersuchung wurden daher zunächst Versuche darüber angestellt, welche Mengen von Magnesium sich in Lösung durch Fällen mit Phosphorsalz mit oder ohne Zusatz von Ammonchlorid in schwach ammoniakalischer Lösung nachweisen ließen. Das zu diesen Proben (wie auch das bei der quantitativen Untersuchung) benutzte Ammoniumchlorid wurde gereinigt durch Kochen mit einem geringen Überschufs von Ammoniak, Filtrieren, zwölfstündiges Digerieren mit Phosphorsalz und nochmaliges Filtrieren. Die Resultate folgen in Tabelle II.

Tabelle II.

MgO, angewandt als Nitrat g	H(NH ₄)NaPO ₄ . 4H ₂ O angewandt g	Volumen ccm	NH ₄ Cl angewandt g	Opalisierender Niederschlag
{ 0.0003	1.75	100	—	deutlich
{ 0.0003	1.75	500	—	„
{ 0.0003	1.75	100	10	„
{ 0.0003	1.75	500	10	„
{ 0.0003	1.75	500	30	schwach
0.0001	1.75	100	—	deutlich
{ 0.0001	1.75	100	10	„
{ 0.0001	1.75	500	10	schwach
{ 0.0001	1.75	500	60	„

Die Resultate dieser Versuche zeigen, das sogar Mengen von 0.0001 g Magnesiumoxyd in 500 ccm einer schwach ammoniakalischen Lösung, welche 60 g Ammonchlorid¹ enthält, nachgewiesen werden können. Es ist klar, daß die stark ammoniakalischen Flüssigkeiten unter den geschilderten Versuchsbedingungen überflüssig sind. In fast sämtlichen folgenden Versuchen wurden daher schwach ammoniakalische Lösungen und ebensolches Waschwasser benutzt.

In Tabelle III sind die Resultate der Versuche enthalten, die den Einfluß wechselnder Mengen Ammonchlorid und löslichen Phosphat auf die Zusammensetzung des Niederschlages feststellen sollten. Alle

¹ Zufällig wurde gefunden, daß die Gegenwart von nicht allzu großen Mengen von Ammonoxalat (100 ccm einer gesättigten Lösung) die Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch Phosphorsalz nicht stört.

Niederschläge wurden auf Asbest im Filtertiegel gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und in der üblichen Weise verglüht. Die Fällung war immer eine vollständige; denn wenn die Filtrate mit dem Waschwasser vereinigt nach weiterem Zusatz von Phosphorsalz mehrere Tage lang stehen blieben, so zeigten sich nur ganz undeutliche Spuren eines Niederschlages, die nicht mehr als 0.0001 g betrugen. In den Versuchen der Reihe A wurden die Fällungen in der Kälte ausgeführt durch Zusatz eines beträchtlichen Phosphorsalzüberschusses zu einer Magnesiumnitratlösung, die wechselnde Mengen von Ammonchlorid enthielt. Bei den Versuchen Nr. 1—5 war die Flüssigkeit nach Zusatz des Fällungsmittels schwach ammoniakalisch und der Niederschlag wurde unmittelbar nach dem völligen Absetzen abfiltriert; bei Nr. 6 bis 10 wurde der zuerst gefällte Niederschlag wieder in wenig Salzsäure gelöst und dann nochmals mit verdünntem Ammoniak gefällt (die Operation wurde mehrmals wiederholt), um die krystallinische Struktur des Niederschlages zu verbessern; durch dieses Verfahren wurde natürlich eine geringe Menge Ammonchlorid — wahrscheinlich weniger als 1 g — in die Lösung hineingebracht. Aus den Versuchsdaten ergibt sich, daß die gefundenen Mengen stets etwas zu groß ausfielen, und zwar waren die Fehler um so größer, je größer die verwendeten Mengen Ammonchlorid waren.

Bei den Versuchen der Reihe B wurde so gearbeitet, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Absetzen abgossen wurde (durch denselben Filtertiegel, der später zur Aufnahme des Phosphats diente) und daß dann das unlösliche Phosphat wieder in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen durch Zusatz von verdünntem Ammoniak nochmals ausgefällt wurde. Durch diese Entfernung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit nach der ersten Fällung wurde die Hauptmenge des Fällungsmittels und des ursprünglich vorhandenen Ammonchlorids entfernt, so daß der Einfluß dieser Körper bei der nochmaligen Fällung auf ein Minimum reduziert wurde. Durch Zusatz verschiedener Mengen von Ammonchlorid — event. auch durch gänzliches Fortlassen dieses Körpers — wurde es möglich, den individuellen Einfluß desselben in Abwesenheit von überschüssigem Phosphorsalz zu demonstrieren. Es ist auffallend, daß bei den Versuchen Nr. 11 und 12, in denen nach dem Dekantieren der über dem ersten Niederschlag stehenden Flüssigkeit überhaupt kein Ammonsalz hinzugefügt wurde, die Resultate ideal waren, und daß die positiven Fehler in dem

Masse zunehmen, wie grössere Mengen von Ammonsalzen zugesetzt wurden. Die Menge des während der ersten Fällung vorhandenen Ammonsalzes beeinflusst den Fehler bei der schliesslichen Fällung nicht, vorausgesetzt, dass dieselbe nicht so bedeutend war, dass nach dem einfachen Dekantieren noch eine so beträchtliche Menge zurückbleibt, dass sie ihren Einfluss bei der zweiten Fällung geltend machen kann.

(Siehe Tabelle III auf S. 127.)

Es ist klar, dass die Plusfehler, welche sich zeigen, wenn entweder Ammonchlorid oder ein lösliches Phosphat im Überschuss vorhanden ist, entweder wegen der krystallinischen Struktur des Niederschlages mechanischen Einflüssen zuzuschreiben sind, oder aber auf Rechnung der Abweichungen des gefällten Ammonmagnesiumphosphats von der idealen Zusammensetzung zu setzen sind, indem sich ein Phosphat bildet, das überschüssiges Ammoniak und infolgedessen ein Minus an Magnesium enthält. Würde in dem Niederschlag eine merkliche Menge von Ammonchlorid eingeschlossen werden, so müsste nach dem Verglühen notwendigerweise Magnesiumchlorid entstanden sein; es liess sich jedoch bei keinem der Versuche — sogar nicht bei denen, in welchen 60 g Ammonchlorid angewandt wurden — im Rückstande nach dem Lösen in Salpetersäure mit Silbernitrat mehr als eine unwägbare Menge von Chlor nachweisen.

Es wurde ausserdem ein besonderer Versuch angestellt, bei dem das nach dem Auflösen des nicht geglühten Niederschlages¹ in Salpetersäure entstehende Silberchlorid gewogen werden sollte; es zeigte sich jedoch, dass dasselbe nicht wägbar war. Wenn bei Gegenwart so grosser Mengen von Ammonchlorid in dem Niederschlag keine merkliche Menge eingeschlossen ist, so scheint es auch ausgeschlossen, dass irgend welche beträchtliche Mengen von Phosphorsalz in demselben enthalten sind. Wenn aber das letztere nicht mechanisch eingeschlossen war, so muss die Gewichtszunahme dem chemischen Einfluss der Reagentien zugeschrieben werden — d. h. es muss sich ein ammonreicheres und magnesiumärmeres Phosphat bilden.

BERZELIUS² nahm die Existenz eines solchen Magnesiumphos-

¹ Zur Fällung war Phosphorsalz in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid benutzt worden.

² BERZELIUS, *Jahresbericht* (3. Jahrgang, 1824), übersetzt von C. G. GMELIN, Seite 92.

Nr.	Mg ₃ P ₂ O ₇ , entsprechend der angewandten Menge Mg(NO ₃) ₂ g	Mg ₃ P ₂ O ₇ , gefunden g	Fehler auf Mg ₃ P ₂ O ₇ , bezogen g	Fehler auf MgO bezogen g	NH ₄ Cl in Lösung g	Angewandte Menge HNaNH ₄ PO ₄ · 4H ₂ O g	Volumen ccm
A.							
1	0.5311	0.5418	+0.0107	+0.0038	—	2.5	150
2	0.5311	0.5462	+0.0151	+0.0057	2	2.5	150
3	0.5311	0.5408	+0.0097	+0.0035	2	2.5	150
4	0.5311	0.5500	+0.0189	+0.0068	60	2.5	250
5	0.5311	0.5520	+0.0209	+0.0075	60	2.5	250
6	0.5311	0.5345	+0.0034	+0.0012	*	2.5	150
7	0.5311	0.5371	+0.0060	+0.0022	*	2.5	150
8	0.5311	0.5384	+0.0073	+0.0026	*	2.5	150
9	0.5311	0.5386	+0.0075	+0.0027	*	2.5	150
10	0.5311	0.5415	+0.0104	+0.0037	*	2.5	150
B.							
11	0.5311	0.5312	+0.0001	0.0000	*—	2.5	150.100
12	0.5311	0.5311	0.0000	0.0000	*—	2.5	150.100
13	0.5311	0.5346	+0.0035	+0.0018	2+2	2.5	150.100
14	0.5311	0.5348	+0.0037	+0.0014	2+2	2.5	150.100
15	0.5311	0.5383	+0.0072	+0.0026	5+5	2.5	150.100
16	0.5311	0.5368	+0.0057	+0.0021	5+5	2.5	150.100
17	0.5311	0.5376	+0.0065	+0.0023	10+10	2.5	200.100
18	0.5311	0.5395	+0.0084	+0.0030	10+10	2.5	200.100
19	0.5311	0.5396	+0.0085	+0.0031	60+5	2.5	250.100
20	0.5311	0.5389	+0.0078	+0.0028	60+5	2.5	250.100

* Wahrscheinlich weniger als 1 g.

ates an; WACH¹ dagegen, der BERZELIUS' Arbeit fortsetzte, konnte nicht erhalten. Seitdem scheint man auf die Existenz eines

¹ Schwoeigger (1830) 29, 265.

solchen Körpers nicht mehr geachtet zu haben. Wenn überhaupt, so würde die Bildung desselben zu erwarten sein, wenn die Fällung in Gegenwart von freiem Ammoniak und Ammonsalzen durch überschüssiges Phosphat ausgeführt wird. Die Einflüsse dieser sämtlichen Körper würden sich dazu vereinigen, ein Salz zu bilden, welches für eine gegebene Magnesiummenge mehr Ammoniak und mehr Phosphorsäure enthält.

Die in der Tabelle III enthaltenen Resultate scheinen deutlich auf derartige Einflüsse und demnach auf die Existenz eines derartigen Körpers hinzuweisen. So ist bei Nr. 11 und 12, wo die größere Menge des überschüssigen Phosphorsalzes vor der zweiten Fällung durch Dekantieren entfernt war, während Ammonchlorid — abgesehen von der geringen Menge, die durch die Lösung und Wiederausfällung des Niederschlages entstand — überhaupt nicht vorhanden war, der Fehler praktisch gleich Null. Bei den Versuchen Nr. 13 und 14, 15 und 16, 17 und 18, die abgesehen von den Ammonchloridzusatz wie 11 und 12 ausgeführt wurden, betrug der mittlere Fehler (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat) $+ 0.0036$ g resp. 0.0064 g resp. 0.0074 g — er wächst also mit der bei der schließlichen Fällung vorhandenen Menge des Ammoniumchlorids. Bei den Versuchen 19 und 20 betrug die zugesetzte Ammonchloridmenge bei der ersten Fällung 60 g und bei der zweiten Fällung 5 g (abgesehen von der Menge, die beim Dekantieren der konz. Lösung zurückbleiben mußte). Der Fehler von $+ 0.0082$ g im Mittel nähert sich dem Fehler, der auftrat, wenn durchweg kleinere Mengen von Ammonchlorid angewendet wurden, und es folgt hieraus, daß nur die bei der zweiten Fällung vorhandene Chloridmenge für denselben in Betracht kommt. Weiterhin geht aus einem Vergleich der korrespondierenden Versuche aus Reihe A und B hervor, daß beim Entfernen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, bei dem Wiederauflösen des Niederschlages und der nochmaligen Fällung die Gewichtsüberschüsse zurückgehen. So ist z. B. in den Versuchen Nr. 2 u. 3 der Fehler $= + 0.0124$ g (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat), während in den Versuchen Nr. 13 u. 14, die — mit Ausnahme der Dekantation der Auflösung und Wiederausfällung — ebenso ausgeführt wurden, der Fehler $+ 0.0036$ g beträgt. In den folgenden Versuchen wurde der spezielle Einfluß des freien Ammoniaks untersucht.

Abgemessene Volumina der Magnesiumnitratlösung wurden aus einer Bürette in eine Platinschale gebracht, 10 g Ammonchlorid hinzugefügt, das Magnesium in Gegenwart von Phosphorsalz durch

verdünntes Ammoniak ausgefällt und zu der Lösung ein Drittel ihres Volumens an starkem Ammoniak hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit über Asbest im Filtertiegel abgesaugt, der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1:3) ausgewaschen und nach dem Befeuchten mit einem Tropfen konzentrierte Ammonnitratlösung gegläht und gewogen. Die Resultate sind unter Nr. 1 und 2 in Tabelle IV verzeichnet. Bei diesen Bestimmungen war der mittlere Fehler + 0.0183 g (bezogen auf Pyrophosphat); bei Nr. 3 und 4 dagegen, wo die über dem ersten Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert wurde und der Niederschlag selbst in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen zunächst mit verdünntem Ammoniak gefällt und dann noch mit soviel konz. Ammoniak versetzt wurde, daß das letztere $\frac{1}{4}$ der ganzen Lösung betrug, war der mittlere Fehler (bezogen auf Pyrophosphat) nur + 0.0061.

Tabelle IV.

Nr.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend dem angew. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden	Fehler bezogen auf $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Fehler bezogen auf MgO	Angewandtes NH_4Cl	Angewandtes $\text{HNaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Volumen ccm
1	0.5311	0.5503	+0.0192	+0.0069	10	2.5	200
2	0.5311	0.5505	+0.0194	+0.0070	10	2.5	200
3	0.5311	0.5393	+0.0082	+0.0029	10	2.5	200.100
4	0.5311	0.5351	+0.0040	+0.0017	10	2.5	200.100

Bei Versuch Nr. 1 und 2 wirkte auf den Niederschlag ein großer Überschufs von Phosphorsalz, Ammonchlorid und freiem Ammoniak ein; in den Versuchen Nr. 3 und 4, wo durch das Dekantieren der Überschufs von Phosphorsalz und Ammonchlorid auf ein Minimum reduziert war, kommt beim Vergleich mit den Versuchen Nr. 11 und 12 aus Tabelle III die Wirkung des freien Ammoniaks zur Geltung. Die diskutierten Versuche scheinen mit Sicherheit darauf hinzudeuten, daß das freie Ammoniak in Verbindung mit Ammonchlorid und überschüssigem Phosphat die Tendenz hat, ein ammoniakreiches und magnesiaarmes Salz zu bilden, welches, bei gegebener Magnesia-menge, natürlich einen Rückstand hinterlassen muß, dessen Gewicht größer ist als beim normalen Phosphat.

Nimmt man an, daß die Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ — die

dem normalen NH_4MgPO_4 nächststehende Verbindung — in dem Niederschlag vorhanden ist, so würde beim Glühen dieses Körpers das Metaphosphat $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ zurückbleiben. Aus den Beziehungen der Formeln für Magnesiumpyrophosphat und Magnesiummetaphosphat, dem Gewicht des erhaltenen Rückstandes und dem theoretisch aus dem Gewicht der angewandten Menge Magnesiumsalzes zu berechnenden Gewicht des Pyrophosphates ist es natürlich möglich, das Verhältnis von Pyrophosphat zu Methaphosphat in dem Rückstand zu berechnen. Verfährt man in dieser Weise, so zeigt es sich, daß es wegen der erhaltenen Abweichungen oftmals notwendig ist, die Abwesenheit sehr beträchtlicher Mengen von Metaphosphat anzunehmen.

So beträgt bei den Versuchen, welche in der gewöhnlichen Weise durch Fällen und Auswaschen mit starkem Ammoniak ausgeführt wurden z. B. bei Nr. 1 und 2, Tabelle IV die Mengs des Metaphosphates, die dem gefundenen Überschufs entspricht, 10%.

Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz.

Im folgenden sind die Versuche beschrieben, durch welche die Erscheinungen, die bei der umgekehrten Fällung — also bei der Einwirkung eines Überschusses von Magnesiumsalz auf lösliches Phosphat — sich zeigen, klargelegt werden. — Eine Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurde hergestellt nach fünfmaligem Umkrystallisieren des „reinen“ Handelsproduktes aus destilliertem Wasser in einer Platinschale durch Auflösen der Krystalle und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen. Der Titer der Lösung wurde so festgestellt, daß bestimmte Volumina der Lösung in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gedampft wurden, worauf der Rückstand geglüht und als Pyrophosphat gewogen wurde. Die Magnesiamischung — das Fällungsmittel — wurde dargestellt durch Lösen von 55 g Magnesiumchlorid in möglichst wenig Wasser und Vermischen dieser Lösung nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 28 g Ammonchlorid, welche durch Behandlung mit Bromwasser und Ammoniak in konzentrierter Lösung, Filtration, Verdünnen auf 1 Liter und nochmalige Filtration nach einigem Stehen gereinigt war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Proben zeigen, daß die Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung in schwach ammoniakalischer Lösung praktisch vollständig ist, sogar wenn sehr verdünnte und mit viel Ammonchlorid versetzte Lösungen

verwendet werden, vorausgesetzt, daß ein hinreichend großer Überschufs von Magnesiamischung angewendet wird.

Tabelle V.

P_2O_5 entsprechend dem angew. HNa_2PO_4 g	Angewandte Magnesia- mischung g	Volumen ccm	Angewandtes NH_4Cl g	Niederschlag
0.0005	10	100	—	} sofort sichtbar in der Flüssigkeit
0.0005	50	100	—	
0.0005	10	100	10	
0.0005	10	200	60	
0.0005	50	250	60	
0.0001	10	100	—	
0.0001	10	100	10	
0.0001	50	200	10	
0.0001	10	250	60	} sichtbar nach dem Ab- setzen
0.0001	50	300	60	
0.0001	50	500	60	

Dieser Schluss wurde weiterhin thatsächlich gestützt durch eine direkte Prüfung des Glührückstandes (nach der Molybdatmethode), der erhalten war durch Verdampfen des Filtrates von Ammonmagnesiumphosphat (entsprechend 0.8614 g Pyrophosphat), welches durch eine schwach ammoniakalische Magnesiamischung in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid gefällt war.

Dieser Rückstand gab einen Niederschlag von Ammonphosphomolybdat, aus dem 0.0002 g Pyrophosphat erhalten wurden. Es ist hieraus ersichtlich, daß irgendwelche beträchtlichen Verluste im Gewicht des Magnesiumphosphats, welches durch Fällen gleicher Mengen von löslichem Phosphat mit Magnesiamischung in Gegenwart verschiedener Mengen von Ammonchlorid erhalten war, nicht auf Rechnung der wechselnden Löslichkeit des Magnesiumphosphats bei verschiedenen Ammonchloridgehalt der Lösung zu setzen sind.

Die unter A in Tabelle VI zusammengestellten Resultate wurden folgendermaßen erhalten. Bestimmte Volumina einer Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurden mit einem geringen Überschufs über die zur Ausfällung notwendige Menge Magnesiamischung behandelt und dann schwach ammoniakalisch gemacht. Nach vollständigem Absetzen wurde der Niederschlag über Asbest im Platinfiltriertiegel abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ge-

waschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Bei den Versuchen 1, 5 und 6 war nur die in der Magnesiamischung enthaltene Quantität Ammonchlorid vorhanden; bei den anderen Versuchen wurden gewogene Mengen dieses Körpers zugesetzt. Bei den Versuchen der Reihe *B* wurde der Niederschlag nach dem Abfiltrieren der über demselben stehenden Flüssigkeit in Salzsäure gelöst, durch einen deutlichen Überschuss von Ammoniak wieder gefällt und dann wie bei den Versuchen der Reihe *A* weiter behandelt. Die Versuche der Reihe *C* wurden ähnlich ausgeführt wie 1, 5 und 6 unter *A*, nur wurde die Magnesiamischung tropfenweise in die ammoniakalische Phosphatlösung aus einer Bürette hinzugefügt. Die Fällungen in *A*, *B* und *C* waren praktisch quantitativ; denn beim nochmaligen Behandeln des Filtrats mit Magnesiamischung und beim Stehen setzte sich nur noch eine ganz geringe Quantität Phosphat — etwa 0.0001 g meistens — ab. Der geglühte Rückstand enthielt immer nur eine ganz geringe Spur Chlor.

(Siehe Tabelle VI auf S. 133.)

Obgleich die Resultate nicht vollkommen regelmässig sind, so zeigt sich doch die Tendenz des Ammonsalzes, mit steigender Menge gröfser werdende Verluste zu verursachen; dies ergibt sich besonders, wenn man die Resultate der mit gleichen Mengen Phosphorsäure angestellten Versuche der Reihen *A* und *B* vergleicht. Bei einem Vergleich der korrespondierenden Versuche in *A* und *B* zeigt sich deutlich, dafs die Gegenwart eines Überschusses von Magnesiamischung den Fehler, der durch das Ammonchlorid verursacht wird, mehr oder weniger aufhebt.

Diese Thatsachen stehen in vollem Einklang mit der Hypothese, dafs durch überschüssiges Ammonsalz sich ein ammon- und phosphorsäurereicherer und magnesiaärmerer Körper als NH_4MgPO_4 bilden soll; denn obwohl die Bildung eines solchen Körpers in Gegenwart eines Überschusses des löslichen Phosphats die Verbindung einer bestimmten Menge Magnesia mit mehr als der normalen Menge von Phosphorsäure und Ammoniak bewirkt (wie in den früheren Versuchen der Fall war) so mufs, wenn die Menge des löslichen Phosphats beschränkt ist, die Menge des mit ihr verbundenen Magnesiums unter die normale fallen (wie es sich in der letzten Reihe von Versuchen zeigt).

Tabelle VI.

Nr.	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend der an- gewandten Menge HN_3PO_4	Gefunden $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$	Fehler bezogen auf $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$	Fehler bezogen auf P	Volumen ccm	NH_4Cl in der Magnesia- mischung	Zugesetztes NH_4Cl	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Magnesiameischung
	g	g	g	g		g	g	g
A.								
1	0.8615	0.8613	-0.0002	-0.00005	150	1.68	—	3.3
2	0.8615	0.8615	0.0000	0.00000	200	1.68	20	3.3
3	0.8615	0.8602	-0.0013	-0.00036	200	1.68	20	3.3
4	0.8615	0.8581	-0.0034	-0.00151	300	1.68	60	3.3
5	0.0852	0.0862	+0.0010	+0.00028	100	0.28	—	0.55
6	0.0852	0.0866	+0.0014	+0.00039	100	0.28	—	0.55
7	0.0852	0.0847	-0.0005	-0.00014	200	0.28	20	0.55
8	0.0852	0.0830	-0.0022	-0.00063	200	0.28	20	0.55
9	0.0852	0.0811	-0.0041	-0.00114	300	0.28	60	0.55
B.								
10	0.8111	0.8114	+0.0003	+0.00008	150.100	1.68	—	3.3
11	0.8615	0.8613	-0.0002	-0.00006	150.100	1.68	—	3.3
12	0.8615	0.8578	-0.0037	-0.00103	200.100	1.68	—	3.3
13	0.8615	0.8497	-0.0118	-0.00358	200.100	1.68	—	3.3
14	0.0852	0.0857	+0.0005	+0.00008	100.100	0.28	—	0.55
15	0.0852	0.0856	+0.0004	+0.00011	100.100	0.28	10. —	0.55
16	0.0852	0.0853	+0.0001	+0.00003	150.100	0.28	10.10	0.55
17	0.0852	0.0819	-0.0033	-0.00092	200.100	0.28	30.20	—
C.								
18	0.8111	0.8071	-0.0040	-0.00112	130	1.4	—	2.75
19	0.8111	0.8052	-0.0059	-0.00165	120	1.4	—	2.75

Außerdem ist das Verhalten des Fällungsmittels ganz in Übereinstimmung mit der Hypothese; denn obgleich ein Überschufs von Phosphorsäure natürlich (wie beobachtet wurde) in derselben Weise wirkt wie überschüssiges Ammonsalz oder freies Ammoniak, indem sich nämlich ein magnesiumarmes Phosphat bildet, so muß ein Überschufs des Magnesiumsalzes natürlicherweise die Magnesiummenge in dem Phosphat vermehren, wie in den Versuchen der Tabelle VI sich zeigt.

Die Hypothese paßt sich also nach beiden Richtungen den Thatsachen an, und wenn die Fällung praktisch vollständig ist (wie dies durchweg der Fall war), so scheint die Annahme eines solchen Ammonmagnesiumphosphats mit geringerem Magnesiumgehalt — vielleicht $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ — berechtigt zu sein.

Die praktische Ausführung der Bestimmung von Magnesium- und Phosphorsäure.

Bei der gewöhnlichen Methode der Bestimmung von Magnesium pflegen die Resultate — wie in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle IV gezeigt ist — meist zu hoch auszufallen, und zwar infolge des nach derselben Richtung wirkenden Einflusses des überschüssigen Fällungsmittels, der Ammonsalze und des freien Ammoniaks. Die Versuche Nr. 11 und 12 der Tabelle III, B zeigen deutlich, daß diese Fehlerquelle dadurch beseitigt werden kann, daß man sogleich nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert (durch dasselbe Filter, welches später zum Sammeln des Niederschlages dient), dann das gefällte Phosphat in möglichst wenig Salzsäure löst und es nach dem Verdünnen durch einen geringen Überschufs von Ammoniak wieder ausfällt, hierauf den Niederschlag (am besten über Asbest) absaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht und wie gewöhnlich glüht.

Vor einigen Jahren¹ wurde von Prof. WOLCOTT GIBBS eine Methode zur Fällung von Ammonmagnesiumphosphat vorgeschlagen, welche im wesentlichen darin besteht die Lösung des Magnesiumsalzes mit Phosphorsalz zu kochen, und nach dem Abkühlen Ammoniak zuzusetzen; nach dieser Methode wurden sehr genaue analytische Resultate erzielt. Unsere Versuche bestätigen vollkommen die Erfahrungen von GIBBS und wir möchten die Aufmerksamkeit auf ein Verfahren lenken, welches leider nicht hinreichend bekannt

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 5, 114.

und eingeführt ist. Man erhält sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonchlorid ein Phosphat von idealer Zusammensetzung bei dieser Methode, wenn man das Kochen etwa 3 bis 5 Minuten fortsetzt. Die grössere Menge des Ammoniummagnesiumphosphats — ungefähr 90% — bildet sich bei diesem Prozess vor dem Zusatz von freiem Ammoniak, und das Ammonium, welches in das so gebildete Phosphat eintritt, stammt aus dem Phosphorsalz, welches dementsprechend sauer werden muß. Unter diesen Umständen zeigt sich keine Neigung zur Bildung eines Ammonmagnesiaphosphats, das reicher an Ammoniak und ärmer an Magnesium ist, als das normale Salz. Sowohl bei dem Verfahren von GIBBS, als auch bei der modifizierten Methode in der Kälte ist die Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung ausreichend und vorteilhaft.

Bei der Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung haben Fällungsmittel und Ammonsalz entgegengesetzte Wirkung, so daß der Einfluss dieses letzteren Körpers — wenn auch unverkennbar — so doch etwas verdeckt ist.

Diese entgegengesetzte Wirkung ist von MAHON¹ bemerkt worden; obgleich derselbe einen genauen Ausgleich für unsicher hält, so ist er doch der Meinung, daß man durch eine sorgfältige Regulierung der relativen Mengen von Ammonsalz und Fällungsmittel genaue Resultate erzielen kann.

MAHON glaubt, die besten Resultate dann zu erhalten, wenn die Magnesiamischung sehr allmählich zu der ammoniakalischen Phosphatlösung, welche ca. 16% Ammonchlorid enthält, zugesetzt und dann starkes Ammoniak hinzugefügt wird. Aus unseren Beobachtungen dagegen — Reihe C, Tabelle IV — folgt, daß beim langsamen Zusatz der Magnesiamischung zur ammoniakalischen Phosphatlösung (auch bei Anwendung hinlänglich grosser Mengen, um sonst einwandfreie Resultate erwarten zu können) ein Niederschlag erhalten wird, der zu wenig Magnesium enthält und so zu geringe Werte für Phosphor ergibt. Die Anwendung von starkem Ammoniak ist überdies nicht notwendig und, wie wir gezeigt haben, unvorteilhaft. Unsere Versuche zeigen, daß gute Resultate erhalten werden können, wenn die mit einem geringen Überschuss von Magnesiamischung versetzten Phosphatlösungen, welche nicht mehr als 5—10% Ammonchlorid enthalten dürfen, gefällt werden durch Zusatz

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 20, 445.

von wenig Ammoniak, und wenn der Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen wird. Im allgemeinen jedoch, wenn mehr Ammonchlorid als die genannte Menge vorhanden ist, oder wenn mehr als die doppelte Menge der theoretischen Quantität Magnesiamischung zur Fällung verwendet wurde, so ist es sicherer, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abzudekantieren (durch das Filter, das später zur Aufnahme des Phosphats dient), den Niederschlag in wenig Salzsäure zu lösen, durch verdünntes Ammoniak wieder auszufällen und mit schwach ammoniakalischem Waschwasser auszuwaschen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1899.

Referate 1898.

Allgemeine Chemie.

Die Genesis der DALTON'schen Atomtheorie, von H. E. ROSCOE und ARTHUR HARDEN. (*Phil. Mag.* 43, [1897] 158—161.)

Historische Untersuchung, deren Resultate folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Zu der Annahme von Atomen mit charakteristischem Gewicht und Molekulargewichte wurde DALTON im Jahre 1808 durch seine Untersuchungen über Gasdiffusion geführt. Dieselbe Arbeit veranlafste ihn, die relativen Atomgewichte zu bestimmen.

2. Um diese Bestimmung ausführen zu können, nahm er das Prinzip der „größten Einfachheit“ bei der Bildung der chemischen Verbindungen an.

3. Das Gesetz $\frac{\text{Molekulargew.}}{\text{spez. Gew.}} = \text{Konst.}$ (die AVOGADRO'sche Regel) ist von DALTON niemals benutzt worden.

Rosenheim.

Flockung als Hilfsmittel bei der Laboratoriumsarbeit, von R. G. SMITH.

(*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 872—873 und 17, 117—118 [1897 u. 1898].)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß in zahlreichen Fällen Niederschläge, welche sich schwer absetzen oder Neigung haben, durchs Filter zu gehen, durch den Zusatz gewisser Salze, besonders Ammonsalze, Säuren oder Alkalien sich leicht zusammenballen und gut filtrierbar werden; z. B. Baryumsulfat, Ammonmolybdänphosphat etc.

Bei der titrimetrischen Chlorbestimmung durch Silberlösung ist Zusatz von Ammoniumnitrat vorteilhaft. — Suspensionen von Erde oder Thon werden durch Salzwasser schnell sedimentiert, während Alkalien, Alkalikarbonate, -Phosphate und -Oxalate nicht in diesem Sinne wirken. — Der Verf. giebt noch eine ganze Reihe von Beispielen, die zum Teil aus der täglichen Laboratoriumspraxis bekannt sind. — In seiner zweiten Abhandlung giebt der Verf. eine Zusammenstellung der bisher zur Erklärung der Flockung aufgestellten Theorien.

Rosenheim.

Über Elektrosynthese, von W. G. MIXTER. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* IV. s. [1897] 4, 51—62.)

Quantitative Studien über die Vereinigung verschiedener Gase unter dem Einfluß der Glimmentladung. Untersucht wurden folgende Gaspaare: H und

O, CO—O, CH₃—O, C₂H₄—O, C₂H₂—O, C₂H₆—O. Der früher ausgesprochenen Ansicht, daß beim Durchgang der elektrischen Entladung durch Gase diese in Ionen zerfallen, durch deren Vereinigung dann die verschiedenen Synthesen zu stande kommen, kann der Verf. sich nicht aufschließen. *Rosenheim.*

Über die Chemie der heißesten Sterne. Von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 148—213.)

Fergusonit, ein endothermisches Mineral, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 325—329.)

Wird der Fergusonit auf eine Temperatur von 500—600° erhitzt, so erglüht er plötzlich und läßt einen großen Teil des in ihm enthaltenen Heliums entweichen. Der Rest dieses Gases wird beim Glühen mit KHSO₄ ausgetrieben. Die Verf. geben in der vorliegenden Arbeit eine vollständige Analyse sowohl des Minerals als auch der entweichenden Gase. Die Dichte des Fergusonits vor dem Erglühen ist 5.619, nachher 5.375. Die beim Entweichen des Heliums pro g Mineral entwickelte Wärme ist = 809 cal. Sp. W = 0.1069 von 0—17.3°. — Da der Fergusonit völlig kompakt erscheint, so ist das Helium zweifellos chemisch gebunden, doch ist es bisher nicht möglich, zu sagen, mit welchem Elemente es in näherer Beziehung steht. — Noch zwei Mineralien sind bekannt, welche sich endothermisch verhalten; es sind dies: Gadolinit und Äschinit. Nur letzterer enthält Helium. Bei dem Umwandlungsprozeß, der weit schwächere Wärmeentwicklung als beim Fergusonit bedingt, nimmt die Dichte zu, im Gegensatz zu dem letzteren Mineral. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung einiger Metalle und anderer Substanzen auf die photographische Platte, von W. J. RUSSELL. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 424—433.)

Die Thatsache, daß Uran und seine Salze auf die photographische Platte ähnlich wie Lichtstrahlen einwirken, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Der Verf. hat nun gefunden, daß diese Eigenschaft des Urans von einer ganzen Reihe anderer Metalle geteilt wird und daß auch zahlreiche andere Körper sich ähnlich verhalten. Für die Einwirkung auf die photographische Platte ist keineswegs eine direkte Berührung des betreffenden Körpers notwendig, sondern auch durch Schichten von Gelatine, Papier, Glas etc. machen sich die Wirkungen bemerkbar. *Rosenheim.*

Über einige organische Verbindungen mit anorganischen Radikalen, von A. MICHAELIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] 30, 2821—2822.)

Die vorliegende Arbeit giebt eine kurze allgemeine Einleitung zu den in den folgenden Referaten näher besprochenen Abhandlungen über „die Einführung anorganischer Radikale in organische Verbindungen“. Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß es besonders leicht ist, durch Einwirkung von SeCl₄ und TeCl₄ auf Anisol, Phenetol und Ketone die Gruppen SeCl₄ und TeCl₄ in organische Körper einzuführen.

Über die Wismutverbindung (siehe weiter unten) bemerkt er, daß die vom fünfwertigen Wismut sich ableitenden Verbindungen beständiger als die Verbindungen dreiwertigen Wismuts sind. *Rosenheim.*

Über organische Selenverbindungen, von A. MICHAELIS und FR. KUNCKELL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] 30, 2823—2828.)

In Fortsetzung der früheren Arbeit (*Ber.* 28. 609) wurde die Einwirkung von Selenylchlorid und Selentetrachlorid auf organische Körper weiter studiert.

Dargestellt wurden aus 2 Mol. α -Naphtholmethyläther und 1 Mol. Selenylchlorid das Seleno- α -Naphtholmethyläther, $\text{Se}(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ (Smp. 138° , leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol), aus β -Naphtholmethyläther und SeCl_2 der Seleno- β -Naphtholmethyläther (Smp. 162° , leicht löslich in Benzol, weniger löslich in CHCl_3 und Alkohol, nadelförmige Krystalle), sowie die entsprechenden Äthylverbindungen Seleno- α -Naphtholäthyläther (citronengelbe Nadelchen, Smp. 149° , leicht löslich in CHCl_3 , schwerer in Alkohol) und Seleno- β -Naphtholäthyläther (rein weiße Nadeln, Smp. 176°). Durch Einwirkung von SeCl_2 auf Phenol, Resorcin und Naphthol erhält man nur aus letzterem eine krystallisierende Verbindung. Selenophenol, $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$, ist amorph; Selenylresorcin, $\text{SeO}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_2$, ist eine rotbraune, spröde Masse vom Smp. $170\text{--}173^\circ$; Seleno- β -Naphthol, $\text{Se}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OH})_2$, bildet kleine, rotglänzende Blättchen. Smp. 186° . — Aus SeCl_4 und Aceton entsteht das schön krystallisierende Dichlorselenoaceton, $(\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3)_2\cdot\text{SeCl}_2$ (weiße Nadeln, Smp. 82° , leicht veränderlich); noch besser charakterisierte Verbindungen bilden sich bei Anwendung fett-aromatischen Ketonen; z. B. aus Acetophenon das Dichlorselenoacetophenon $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{SeCl}_2$ (weiße Nadeln, Smp. 122° , beständig, unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform). Die Konstitution dieser Körper ist nicht streng erwiesen, doch scheint der aliphatische Rest in Reaktion zu treten, da Benzophenon mit SeCl_4 nicht reagiert. Rosenheim.

Über organische Tellurverbindungen, von E. Rust. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2828—2834.)

Das Tellurtetrachlorid erweist sich gegen organische Substanzen als ebenso reaktionsfähig, wie die Chloride des Selen. Aus Anisol und TeCl_4 erhält man das Dichlortelluroanisol, $\text{TeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$ (gelbe Krystallnadeln, Smp. 190° , löslich in Äther, Chloroform und Benzol), welches durch Natronlauge in Dihydroxyltelluroanisol, $\text{Te}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$ (amorphes, weißes Pulver, löslich in Alkalien und Säuren), übergeht. Durch Behandlung dieses Körpers mit Säuren wurden das dem Chlorid entsprechende Byromid (gelbe Krystallnadeln, Smp. 183.5°), Jodid (rotbraune, glänzende Blättchen, Smp. 170°) und Nitrat (farblose, derbe Krystalle, Smp. $127\text{--}128^\circ$) dargestellt. Verwendet man Phenetol statt Anisol, so erhält man die analogen Verbindungen: Dichlortellurophenetol, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\cdot\text{TeCl}_2$ etc. Mit Phenol bildet TeCl_4 eine Additionsverbindung $\text{TeCl}_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ (gelbe, krystallinische Masse, welche sich bei $182\text{--}183^\circ$ ohne zu schmelzen bräunt), dagegen entsteht mit Resorcin das Dichlortelluroresorcin, $\text{TeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_2$ (gelbe Krystalle, Smp. $188\text{--}189^\circ$), das sich in Dihydroxyltelluroresorcin überführen läßt. Naphthole geben mit TeCl_4 keine krystallisierten Verbindungen. Mit Ketonen kondensiert sich das Tellurtetrachlorid wie die entsprechende Selenverbindung. Ausgenommen ist Aceton. Dichlortelluroacetophenon, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{TeCl}_2$, bildet feine, gelbweiße Nadeln vom Smp. $186\text{--}187^\circ$; geht durch Permanganat in tellurige Säure und Chloracetophenon über (Konstitutionsbeweis). Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{TeCl}_2$, nadelförmige Krystalle. Smp. 190° . Dichlortelluro-p-Tolylmethylketon, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{H}_3)_2)_2\cdot\text{TeCl}_2$, weiße Nadeln, unter 200° unter Grünfärbung schmelzend. Rosenheim.

Über die Antimonderivate des Anisols und Phenetols. Von CARL LÖLOFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.*) [1897] 30, 2834—2843.)

Zur Darstellung des dem Trianisylarsin analogen Stibins lassen sich

mit Vorteil zwei Methoden anwenden: entweder man behandelt ein Gemisch p-Bromanisol und Antimontrichlorid in Benzollösung mit metallischem Natrium, oder aber man erhitzt Bromanisol am Rückflusskühler mit Antimonnatrium.

Das Trianisylstibin, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, krystallisiert in farblosen Rhomboëdern, schmilzt bei $180.5-181^\circ$, ist leicht in Chloroform, in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln schwierig löslich. Mit Quecksilberchlorid bildet es eine weisse, krystallinische, in Chloroform schwer lösliche Doppelverbindung, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}, \text{HgCl}_2$, die beim Kochen mit Alkohol p-Anisylquecksilberchlorid, $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$, bildet. Aus dem Trianisylstibin erhält man durch Kupferchlorid das Trianisylstibindichlorid (Smp. $116-117$, in Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich, krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in grossen prismatischen Krystallen), während das entsprechende Bromid und Jodid direkt durch Addition von Halogen entstehen. Trianisylstibindibromid, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2$, krystallisiert in dünnen Blättchen vom Smp. 123° . Trianisylstibindijodid bildet gelbe, monokline Blättchen vom Smp. 116° . Das entsprechende Nitrat Trianisylstibinnitrat entsteht aus dem Bromid und AgNO_3 ; es bildet feine, kurze Nadelchen, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Durch Alkali erhält man aus den Halogenverbindungen das Trianisylstibinoxyd, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{SbO}$ (Smp. 191° , sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform), das durch Halogenwasserstoffsäuren wieder in die Halogenverbindungen übergeht. Ein entsprechendes Sulfid wurde nicht erhalten.

Lässt man auf das Trianisylstibin Chlor einwirken, so tritt tiefgehende Zersetzung ein und man erhält Dichloranisylstibintrichlorid, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_3\text{SbCl}_3$, farblose Krystalle vom Smp. 184° , welche beim Kochen mit Alkohol und Wasser in Dichloranisylstibinsäure, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_3\text{SbO.OH}$, ein amorphes Pulver, übergeht.

Die den Anisylverbindungen entsprechenden Phenetylverbindungen entstehen genau wie die ersteren, lassen sich jedoch schlechter isolieren.

Triphenetylstibin, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, warzenförmig angeordnete Nadeln, Smp. $82-83^\circ$, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung ist ein krystallinisches, weisses Pulver, das unter Zersetzung schmilzt. — p-Triphenetylstibindichlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$, schmilzt bei 84° . p-Triphenetylstibindibromid krystallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei $110-111^\circ$. p-Triphenetylstibindijodid bildet prismatische Krystalle vom Smp. $121-122^\circ$. Das p-Triphenetylstibinnitrat schmilzt bei $151-152^\circ$. Ein entsprechendes Oxyd, wie bei den Anisylverbindungen, wurde nicht erhalten. Rosenheim.

Über einige aromatische Wismutverbindungen, von ARNOLD GILLMEISTER.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.*) [1897] 30, 2843—2850.)

Bei der Einwirkung von Jod auf Wismuttriphenyl in ätherischer Lösung erhielt man nicht, wie anzunehmen war, ein Additionsprodukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiJ}_2$, sondern es trat vollständige Zersetzung und Abspaltung der Phenyle ein. Auch aus Triphenylwismutdichlorid und KJ entsteht nicht der genannte Körper, sondern das Diphenylwismutjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiJ}$, citronengelbe Nadeln vom Smp. 133° . Direkt nitrieren lässt sich das Triphenylwismut mit Salpeterschwefelsäure nicht, und zwar weil es völlig zersetzt wird; dagegen lässt sich die Nitrierung des Triphenylwismutdichlorids und noch besser des Nitrates ausführen. Aus dem letzteren erhält man — allerdings zunächst mit anderen Produkten stark ver-

unreinigt — das Dinitrophenylwismutdinitrat, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$, welches schwach gelbe, glänzende Prismen bildet, die sich bei ca. 150° unter Feuererscheinung und schwacher Explosion zersetzen. Durch Salzsäure entsteht aus diesem Dinitrat das Dichlorid, feine Nadeln vom Smp. 136° .

Aus o-Bromtoluol und Wismutnatrium erhält man o-Wismuttritoyl, $\text{o}-(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Bi}$, farblose, schön ausgebildete Rhomboëder vom Amp. 128.5° . Chlor addiert sich leicht an diese Verbindung und bildet ein Dichlorid, das in rhombische Krystallen vom Smp. 160° krystallisiert. Ebenso leicht bildet sich das Dibromid (gelber, krystallisierter Niederschlag vom Smp. 125°), während aus dem Chlorid durch AgNO_3 das Dinitrat $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ entsteht.

Auf demselben Wege wie das o-Wismuttritoyl erhält man aus Monobromparaxylol und Wismutnatrium das p-Wismuttrixyl als schneeweiße, verfilzte Nadeln vom Smp. 194.5° . Mit Chlor und Brom erhält man ein Dichlorid (Smp. 167.5°) und ein Dibromid (Smp. 130°).

p-Wismuttricumyl, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_8\text{H}_7)_2\text{Bi}$, entsteht aus p-Bromcumol, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_8\text{H}_7$ und Wismutnatrium; es bildet glänzende, rhomboëdrische Tafeln vom Smp. 159° , die in Chloroform leicht löslich sind. Die Halogenderivate entstehen in der bekannten Weise.

Die Darstellung von p-Wismuttrianisyl, $(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2\text{Bi}$, geschieht nach der gewöhnlichen Methode aus p-Bromanisol und Wismutnatrium. Die Verbindung bildet würfelförmige Krystalle vom Amp. 190° . Mit Brom in Chloroformlösung entsteht ein Dibromid, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiBr}_2$, welches in gelben Nadeln vom Smp. 103° krystallisiert. Chlor dagegen wirkt gleichzeitig substituierend unter Bildung von $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{BiCl}_2$, farblose Krystalle vom Smp. 133° .

Die der Anisylverbindung entsprechende Phenetylverbindung entsteht wie die erstere, jedoch schwieriger. p-Wismuttriphenetyl, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}$, bildet farblose, monokline Prismen vom Smp. 73° . Halogenderivate dieses Körpers wurden nicht erhalten.

Rosenheim.

Über Zusammensetzung und Ursache der Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken, von O. GROSSE. (*Chem. Ind.* [1897] 20, 430—343.)

In den Schornsteinen der nach dem SIEMENS'schen Regenerationssystem gebauten Glasöfen setzen sich anorganische Niederschläge, teils krystallinisch, teils amorph ab, welche fast die sämtlichen im Glassatze vorkommenden Substanzen enthalten. Der Verf. hat eine Anzahl dieser Körper analysiert und schließt aus den Analysen und einigen sich daran anschließenden Spezialversuchen, daß sie nicht etwa als mechanisch durch die Ofengase mitgerissene Teile des Glassatzes zu betrachten sind, sondern daß sie durch Sublimation entstanden sind. Da nun die betreffenden Körper nur als Chloride flüchtig sind, so nimmt er zur Erklärung der Niederschläge in den Schornsteinen an, daß sich in den Glashäfen aus den stets als Verunreinigung vorhandenen Chlorverbindungen zunächst Metallchloride bilden, welche in den Schornstein sublimieren; durch Einwirkung der Ofengase, die SO_2 enthalten, entstehen aus den Chloriden Sulfate, welche dann zum Teil wieder durch verstärkte Hitze zersetzt werden, zum Teil durch verdampfende, arsenige Säure in Arsenate verwandelt werden.

Rosenheim.

Verbesserte Form des Bunsenbrenners, von HUGH MARCHALL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 17, 395.)

Die Öffnung für die Gaszufuhr ist bei diesem Brenner in der Seitenwand

angebracht; die Luft tritt von unten in das Rohr ein; dadurch wird erreicht, daß die Eintrittsöffnung für das Gas durch in das Brennerrohr fallende Substanzen nicht verstopft werden kann. *Rosenheim.*

Apparat zum Sammeln von Gasen, die in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gelöst sind, von Prof. FRANK CLOWES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 210—211.)

Über eine mit grosser Oberfläche wirkende Gaswasch- und Trockenflasche, von PAUL FUCHS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 77.)

Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachweisung, von GUSTAV MÜLLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 29.)

Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, von ALBERT MOYE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 3—4.)

Über die neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung, von H. BUNTE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 5—25.)

Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 22. November 1897. *Rosenheim.*

Ein neuer Bestandteil der atmosphärischen Luft, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 63, 405—408.)

750 ccm flüssige Luft wurden bis auf 10 ccm verdunstet und die aus diesen entstehenden Gase in der üblichen Weise von Sauerstoff und Stickstoff befreit. Es verblieben 26 2 ccm Gasrückstand, die das Argonspektrum schwach, dagegen ein bisher nicht beobachtetes Spektrum zeigten, das durch die Feststellung der Wellenlängen einer ganzen Reihe Linien, deren charakteristischste im Gelb und Grün liegen, bestimmt wurde. Die Dichte des Gases liegt zwischen Argon und Stickstoff; es ist weniger flüchtig als N, O und Ar; wie letzteres ist es einatomig. Die Verf. schlagen den Namen „Krypton“ vor. *Rosenheim.*

Bericht der Kommission über die Festsetzung der Atomgewichte. (Mitglieder H. LANDOLT, W. OSTWALD, R. SEUBERT.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2761—2768.)

Von einer Kommission analytischer Chemiker wurde an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Anfrage gerichtet, welche Atomgewichte den praktisch analytischen Berechnungen zu Grunde zu legen seien. Es wurde darauf zur Entscheidung dieser Frage von dem Vorstande eine Kommission, bestehend aus den drei genannten Mitgliedern, niedergesetzt, welche einstimmig folgende Vorschläge machte: 1. Als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte soll das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16.000 angenommen werden, und die Atomgewichte der anderen Elemente sollen auf Grund der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältnisse zum Sauerstoff berechnet werden. 2. Als Atomgewichte der Elemente werden für den Gebrauch der Praxis die in der Tabelle (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, Seite 2762) enthaltenen, zur Zeit wahrscheinlichsten Werte vorgeschlagen. Die Zahlen für die Atomgewichte sind mit wenigen Ausnahmen so angegeben, daß die letzte Stelle noch als sicher gelten kann. Der Tabelle angefügt sind einige Angaben der Kommissionsmitglieder, welche die für die Wahl der Atomgewichtseinheit maßgebenden Gesichtspunkte, die zum größten Teil bekannt sein dürften, noch einmal scharf hervorheben. *Rosenheim.*

Über das Arbeiten bei niederen Temperaturen, von WALTER HEMPEL.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2993—2997.)

Aus einer Reihe messender Versuche über das Wärmeisoliationsvermögen verschiedener Körper, die so ausgeführt wurden, daß in Gefäße, welche wie die DEWAR'schen Vakuumisoliationsgefäße gestaltet waren, an Stelle des Vakuums ein Isolator eingeführt und dann nach bestimmten Zeitintervallen Temperaturmessungen ausgeführt wurden, ergab sich, daß Eiderdaunen und trockene Wolle höchstens von den am besten evacuirten DEWAR'schen Gefäßen in Bezug auf Isolierfähigkeit übertroffen werden.

Es wird ein praktischer Apparat zum Kondensieren von Gasen beschrieben und Vorschriften zum Kühlen mit fester Kohlensäure und Äther aufgestellt, die sich referierend nicht wiedergeben lassen. *Rosenheim.*

Über Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom, von G. BREDIG und F. HABER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2741—2752.)

Schaltet man eine blanke Bleiplatte als Kathode an eine Stromquelle von starker Spannung und berührt mit derselben eine sehr verdünnte Schwefelsäure, in der die Anode sich befindet, so tritt am Blei eine Verstäubungserscheinung ein. Während diese Erscheinung nun in saurer Lösung an sehr enge Konzentrationsgrenzen gebunden ist, findet sie sehr leicht in alkalischer Lösung bei beliebiger Konzentration statt. Der entstehende Bleistaub ist sehr fein verteilt. Durch Zusatz von Chromat wird die Zerstäubung in beiden Fällen aufgehoben. In alkalischer Lösung zerstäuben auch Quecksilber, Zinn, Roses Metall, Wismut, Thallium, Arsen und Antimon; nicht aber Zink und Cadmium, sowie die schwer schmelzbaren Metalle. In saurer Lösung zerstäuben außer Blei auch Kathoden aus Wismut und Roses Metall. Zur Erklärung der Erscheinungen wird angenommen, daß in alkalischer Lösung eine Legierung zwischen Alkalimetall und Kathode sich bildet, welche bei der Zersetzung mit Wasser die Zerstäubung hervorbringt. Die Zerstäubung in saurer Lösung ist zu unterscheiden von den an verschiedenen Metallen beobachteten Auflockerungserscheinungen. Eine völlige Erklärung aller beschriebenen Vorgänge ist bisher nicht möglich. *Rosenheim.*

Argon und Helium.

Notiz über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium, von JAURES DEWAR. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 528—535.)

In der Einleitung giebt der Verf. zunächst eine historische Übersicht über die Arbeiten von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI und seine eigenen Versuche, welche die Verflüssigung des Wasserstoffes zum Gegenstand hatten. — Mit Hilfe eines dem früher (*Proc. Roy. Inst.* 1896) beschriebenen ähnlichen Apparates ist es nunmehr gelungen, Wasserstoff als statische Flüssigkeit darzustellen. Zum Kühlen diene flüssige Luft, welche das Gas auf eine Temperatur von -205° brachte; der Druck betrug 180 Atmosphären. Flüssiger Wasserstoff ist eine klare, farblose Flüssigkeit ohne Absorptionsspektrum mit gut ausgebildeten Meniskus. Der Brechungsindex ist relativ hoch. Das spezifische Gewicht wurde durch Verdunsten eines gemessenen Volumens und Bestimmung des Volumens und Gewichtes des entstandenen Gases zu rund 0.07 gefunden (H im Palladiumwasserstoff hat das spez. Gew. 0.62). Der Siedepunkt ist -238° C. Im festen

Zustande wurde Wasserstoff noch nicht erhalten. — Durch Eintauchen einer mit Helium gefüllten Röhre in flüssigen Wasserstoff konnte auch das Helium im flüssigen Zustande erhalten werden. In flüssiger Luft kondensiert Helium sich nicht.

Rosenheim.

Die Homogenität des Heliums, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 316—324.)

In einer früheren Arbeit (*Proc. Roy. Soc.* 60, 206) war es gelungen, das Helium durch Diffusion in zwei Teile von verschiedener Dichte zu zerlegen. Die Versuche wurden mit einem Apparate, der eine sehr gründliche, systematische fraktionierte Diffusion gestattete, wiederholt, wobei eine leichtere Fraktion von der Dichte 1.98 ($H=1$) gewonnen wurde, die sich bei weiterer Diffusion nicht mehr änderte, während der schwere Rückstand sich noch weiter zerlegen liefs. Die spektroskopische Untersuchung ergab nun, dafs dieser letztere noch Argon — und zwar wie sich aus der Dichte und dem Brechungsvermögen berechnet 1.05—1.63% — enthält. Das Argon entstammt zweifellos dem Cleveit, der zur Darstellung des Heliums gedient hatte. Die Vermutung, dafs das Helium aus zwei Gasen besteht — die Verf. hatten die Gegenwart eines Gases mit dem Atomgewicht 20, dessen Existenz nach dem periodischen System voraussehen wäre, erwartet — scheint demnach widerlegt; immerhin ist nicht ausgeschlossen, dafs zwei im Atomgewicht nahezu übereinstimmende Elemente — im Helium vorhanden sind.

Rosenheim.

Versuch, Helium und Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen diffundieren zu lassen, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 267.)

Während Wasserstoff schon bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen durch Eisen, Palladium und Platin diffundiert, sind diese Metalle für Argon und Helium selbst bei mehr als 900° C. völlig undurchlässig; ein weiterer Beweis ihrer Inaktivität.

Rosenheim.

Die Spektren des Argons, von JOHN TROWBRIDGE und THEODOR WILLIAM RICHARDS. (*Phil. Mag.* [1897] 43, 77—83.)

Beim Argon ist bekanntlich unter verschiedenen Verhältnissen bald ein rotes, bald ein blaues Spektrum beobachtet worden. Die Verf. verwendeten zu ihrer Beobachtung eine Argonröhre von 1 mm Druck, die mit einer Accumulatoren-Batterie von 5000 Zellen in Verbindung stand. Das rote Spektrum erscheint bei einer Klemmenspannung von ca. 2000 Volt, wird jedoch nach dem Entstehen durch eine weit niedrigere elektromotorische Kraft aufrecht erhalten. Wird in den Stromkreis Funkenstrecke und Kondensator eingeschaltet, so erscheint das blaue Spektrum, welches also intermittierenden, oscillierenden Entladungen seinen Ursprung verdankt.

Rosenheim.

Über das Auftreten der Linien des Cleveit und anderer neuer Gase in den heifsesten Sternen, von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 62, 52—67.)

Wasserstoff.

Über den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Viskosität des Wasserstoffs, von Lord RAGLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 62, 112—116.)

CREOKES hatte bei der Bestimmung der Viskosität des Wasserstoffs sehr von einander abweichende Resultate bekommen; die Differenzen setzt er auf

Rechnung einer Spur Wasserdampf, die er nicht entfernen konnte. Bei einer Wiederholung der Versuche von CROOKES fand der Verf., daß in der That der Wasserdampf auf die Viskosität des Wasserstoffs nur einen minimalen Einfluß ausübt. Das Verhältniß der Viskosität des Wasserstoffs zu der der Luft fand er = 0.536, während STOKES dasselbe zu 0.500 bestimmt hatte. Eine Erklärung für diese Abweichung kann der Verf. nicht geben. *Rosenheim.*

Gruppe I.

Die Zusammensetzung und Löslichkeit von Natriumferrocyanid, von JAMES T. CONROY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1898] 17, 103—106.)

Der Wassergehalt des Salzes, über welche in der Litteratur verschiedene Angaben vorkommen, wurde zu 10 Mol. festgestellt. Die Bestimmung der Löslichkeit von 0—100° ergab, daß das Natriumferrocyanid unterhalb 54° schwerer, oberhalb dieser Temperatur leichter löslich ist als das entsprechende Kaliumsalz. Ferner wurden Versuche angestellt über die Löslichkeit der beiden Salze in Lösungen mit gleichem Metallion, welche mit den modernen theoretischen Anschauungen im Einklang stehen. *Rosenheim.*

Die Ammoniaksodafabrikation und der Sodahandel der Vereinigten Staaten, von J. A. BRADBURN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 14, 55—59, 78—83 und 102—106.)

Über den Einfluß des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitsch. angew. Chem.* [1897] 688—691 und 713—717.)

Technische Untersuchung, die im Original nachgesehen werden muß.

Rosenheim.

Abwässer der Ammoniaksodafabriken, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 130—135.)

Bildung von metallischem Natrium aus Natriumsuperoxyd, von HEINRICH BAMBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 451.)

Beim Erhitzen von Natriumsuperoxyd mit Kohle oder Calciumcarbid auf ca. 300—400° tritt unter heftigem Erglühen Reduktion ein, wobei metallisches Natrium abdestilliert. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Der Versuch ist zu Demonstrationszwecken sehr geeignet. *Rosenheim.*

Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Alkalimetalle: Natrium, Lithium, von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 77—80.)

Durch elektrische Funken bei starker Kondensation wurde das Spektrum geschmolzener Salze der Alkalimetalle untersucht. Die Linien des Metalls ergaben sich nach Abzug der Linien der Metalloide. Unter den gewählten Versuchsbedingungen traten nur die Linien der Elemente und keine Banden in der Verbindung auf. Bei Untersuchung der Karbonate erhält man nur das Spektrum des Metalles, da das Spektrum des Kohlenstoffs nur unter ganz besonderen Bedingungen auftritt. Die Dissociation der einzelnen Salze nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Chloride, Bromide Jodide, Sulfate, Phosphate, Karbonate und Fluoride.

E. Davidis.

Dissociationsspektren geschmolzener Salze, von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 780—82.)

Nach der oben angegebenen Methode wurden die Dissociationsspektren von Kalisalzen untersucht und hieraus das Spektrum des Kaliums abgeleitet.

E. Davidis.

Die chemischen Eigenschaften konzentrierter Lösungen einiger Salze.

Teil I. Kalium-Doppel-Karbonate. Von WILLIAM COLEBROOK REYNOLDS. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 262—267.)

Konzentrierte Lösungen von Kaliumkarbonat lösen eine ganze Anzahl von Schwermetallsalzen auf unter Bildung von Doppelcarbonaten, die je nach der Natur der zweiten Basis mehr oder weniger gut krystallisieren. Zur Darstellung eignen sich am besten die Acetate oder Nitrate der Schwermetalle. Es wurden so erhalten:

1. Kupferkaliumkarbonat, a. $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2$ (wasserfrei), dunkelblaue, sechsseitige Tafeln; b. $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, hellblaue, seidenglänzende Nadeln; c. $\text{CuK}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, groÙe, viereckige, grünblaue Tafeln.
2. Kobaltkaliumkarbonat, $\text{CoK}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, sechsseitige rosa Krystalle.
3. Nickelkaliumkarbonat, $\text{NiK}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, schwachgrüne Krystalle.
4. Magnesiumkaliumkarbonat, $\text{MgK}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
5. Mangankaliumkarbonat, $\text{MnK}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, sehr schwer in der Karbonatlösung löslich, muß in der Kälte dargestellt werden.
6. Ferrokaliumkarbonat, $\text{FeK}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, weiÙe Stufen.
7. Calciumkaliumkarbonat, $\text{CaK}_2(\text{CO}_3)_2$, wasserfrei, Krystallform von Nr. 1—5 abweichend.
8. Silberkaliumkarbonat, AgKCO_3 , weiÙs leicht reduzierbar.
9. Wismutkaliumkarbonat, $\text{Bi}_2\text{OK}_4(\text{CO}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Die sämtlichen Verbindungen werden von viel Wasser zersetzt. Nr. 2, 3, 4, 8 sind bereits früher auf andere Weise erhalten worden. Die übrigen Verbindungen waren bisher unbekannt.

Rosenheim.

Über Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen, von FRIEDRICH BULLNHEIMER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1453—1457.)

Aus Kupferhydroxyd, Glycerin, Ätznatronlösung im gewissen Verhältnis wurde durch Zusatz von Alkohol eine Verbindung $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuNa})_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + 9\text{H}_2\text{O}$ in hellblauen kleinen Krystallnadeln, die ziemlich zersetzlich sind, erhalten. In Gegenwart einer gewissen Menge von Natronsalpeter unter veränderten Versuchsbedingungen dagegen erhält man: den in sechseitigen Täfelchen krystallisierenden Körper $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuNa} + 3\text{H}_2\text{O}$, der stets mit NaNO_3 verunreinigt ist. Nach einer ähnlichen Methode erhielt man ein Lithumkupferhydrat $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuSi} + 6\text{H}_2\text{O}$, ein ultramarinblaues Krystallpulver.

Rosenheim.

Beziehungen zwischen dem krystallographischen Charakter isomorpher Salze und dem Atomgewicht der in ihnen enthaltenen Elemente.

Eine vergleichende krystallographische Studie der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium, von ALFRED EDWIN TUTTON. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 846—920.)

Die vorliegende, umfangreiche Arbeit beschäftigt sich besonders mit der Bestimmung der physikalischen Konstanten der Alkaliselenate. Nach einer Beschreibung der Darstellung des Materials werden die analytischen Daten gegeben, die die völlige Reinheit der untersuchten Körper garantieren. Es folgen

Löslichkeitsbestimmungen, die durch eine Tabelle über die spez. Gew. verschieden konz. Lösungen abgeschlossen werden. — Die morphologisch-krystallographische Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung sämtlicher Krystallwinkel, der Axenverhältnisse und der Spaltbarkeit. — Wegen der grossen Zerfließlichkeit der Krystalle waren zur Bestimmung ihres spez. Gew. besondere Vorrichtungen nötig. — Besonders eingehend sind die optischen Eigenschaften studiert. Es wurden untersucht: Lage der optischen Axenebene und der Mittellinien in derselben; Winkel der optischen Axen und seine Änderung mit der Temperatur; die Brechungsexponenten für alle Axen und für verschiedene Linien des Spektrums, sowie der Einfluss der Temperatur auf den Brechungsexponenten. Aus den letzteren Zahlen sind die molekularen optischen Konstanten (Refraktion, Dispersion) berechnet. Schliesslich wurde noch das Refraktionsäquivalent der verschiedenen Körper in Lösung bestimmt.

Es ergaben sich zahlreiche Gesetzmässigkeiten, die folgendermassen zusammengefasst werden: Die gesamten morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle der rhombischen normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium zeigen progressive Änderungen, welche sich anschliessen an die Unterschiede der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Alkalimetalle. Diese Änderungen sind also Funktionen der betreffenden Atomgewichte, und zwar im allgemeinen Funktionen ihrer höheren Potenzen. *Rosenheim.*

Die Zersetzung der Silbersalze durch Druck, von J. E. CLYERS und F. BRAUN. (*Phil. Mag.* [1897] [5] 44, 172—173.)

CAREY LEA hatte bereits nachgewiesen, dass durch hohen Druck Zersetzung der Silbersalze eintritt. Zum näheren Studium dieses Vorganges bestimmten die Verf. die elektromotorische Kraft, die auftritt, wenn AgBr zwischen Platin und Silber einem hohen Druck ausgesetzt wird. Die elektromotorische Kraft der Kette Pt—Br—Ag ist 0.95 Volt. Mit der Bromsilber-Kombination wurde im Maximum eine elektromotorische Kraft von 0.09 Daniell erhalten. Würde AgBr. durch AgCl resp. AgJ ersetzt, so erhielten die Verf. 0.03 resp. 0.04 Daniell. Unter hohem Druck wird AgBr sogar in 3—4 mm dicken Schichten transparent und vergrößert seinen elektrischen Widerstand bedeutend.

Rosenheim.

Über Silberplumbit, von FRIEDR. BULLNHEIMER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1287—1289.)

Aus dem Gemisch einer ammoniakalischen Silberlösung und einer alkalischen Bleilösung scheiden sich beim Erwärmen braune Nadelchen von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{PbO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ aus, welche monoklin und stark lichtbrechend sind. Beim Erhitzen verändert der Körper Farbe und Gewicht, ohne seinen Glanz einzubüßen; beim Glühen wird er vollständig in Metall und Sauerstoff zersetzt. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Kalilauge; löslich in Essig- und Salpetersäure. HCl und H_2SO_4 greifen den Körper nur langsam an; schnell dagegen konz. H_2SO_4 , HF und HJ. Spez. Gew. = 8.60. Die Farbe der Krystalle wird mit zunehmender Grösse dunkler.

Rosenheim.

Über die Natur einiger Kupfergläser, von PAUL ZULKOWSKI. (*Chem. Ind.* [1897] 20, 134—139.)

Mittels geeigneter Kupferpräparate lassen sich drei verschiedene Arten von Gläsern herstellen: das durchsichtige, karminrote Rubinglas, das undurchsichtige, hochrote Hämatinon oder „Porpora“ und der mit metallglänzenden

Flittern durchsetzte Aventurin. Man nahm bisher meistens an, daß im ersteren das Kupfer im metallischen Zustande gelöst sei, und zwar mußte man zur Erklärung gewisser Erscheinungen (z. B. daß stark erhitztes Rubinglas beim schnellen Abkühlen farblos erstarrte) zwei verschiedene Modifikationen des Kupfers voraussetzen. In der Porpora sollte körnig ausgeschiedenes Kupfer, im Aventurin in Blättern ausgeschiedenes Kupfer enthalten sein. Der Verf. ist nun der Ansicht, daß im Rubinglas gelöstes Kupferoxydul, in der Porpora krystallinisch ausgeschiedenes Kupferoxydul enthalten sei, während er über Aventurin mit den früheren Erklärern übereinstimmt. Zum Beweise läßt er auf die verschiedenen fein gepulverten Glassorten Kupferoxydammoniak einwirken. Diese wird nur beim Aventurin entfärbt, weil die Reaktion $\text{Cu} + \text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O}$ vor sich geht; bei den beiden anderen Gläsern tritt keine Farbenänderung ein, weil sie kein metallisches Kupfer enthalten. Auf Grund dieser Annahmen giebt der Verf. eine Theorie über die Bildung der verschiedenen Kupfergläser, die, auf dem Boden der VAN'T HOFF'schen „Theorie der festen Lösungen“ stehend, verschiedene bei der Fabrikation des Glases auftretende Erscheinungen zu erklären geeignet ist.

Rosenheim.

Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium, von W. MUTHMANN und L. STÜTZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1732—1735.)

Eine Untersuchung der Doppelthiosulfate von Kupfer und Natriumführte zu dem Ergebnis, daß die zahlreichen beschriebenen Verbindungen nur isomorphe Gemische sind. Die Verf. erhalten beim Vermischen von 80 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit 20 g CuSO_4 und Verdünnen eine Verbindung $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{CuS}_2\text{O}_8 = \text{Cu} < \begin{smallmatrix} \text{S} - \text{SO}_3\text{K} \\ \text{S} - \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$, die in weißen Nadeln krystallisiert, welche sie als Kupferoxydverbindung ansprechen und für identisch erklären mit einem von COHEN (*Journ. Chem. Soc.* [1887] 51, 38) beschriebenen Körper $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Das Verhalten gegen Reagentien soll für die Cupriformel sprechen. — Aus 15—20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 10 g CuSO_4 wurde dagegen beim Verdünnen auf 200 ccm eine Cuproverbindung der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $+ 4\text{H}_2\text{O}$ in gelben Prismen resp. in Krystallkörnern erhalten, das gleichfalls von COHEN jedoch mit $3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben ist.

Rosenheim.

Über Alkalithiosulfate des Kupfers, von A. ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER. (Vorläufige Mitteilung.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1876—1877.)

Die Verf. sind mit einer umfassenden Untersuchung über Alkalithiosulfate und Alkalisulfite des Kupfers, Silbers und Goldes beschäftigt. Die Natriumkupferthiosulfate erklären sie in Übereinstimmung mit MUTHMANN und STÜTZEL (vergleiche das vorige Referat) meistens für isomorphe Gemische. Die folgenden Salze wurden dargestellt: 1. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelb, krystallinisch, 2. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelbe Prismen, 3. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, weiße Nadeln, 4. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelbe Prismen, 5. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, weiße Nadeln, 6. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{BaS}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallinischer weißer Niederschlag.

Rosenheim.

Über ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums resp. Rubidiums, von R. F. WEINLAND und J. ALFA. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 123—126.)

Beim Behandeln von Kaliumsulfat mit Flußsäure bildet sich ein Trikalium-

difluordisulfat $S_2O_7Fl_2HK_3.H_2O$, dem die Konstitution $O=\overset{\overset{Fl}{|}}{\underset{\cdot\cdot}{S}}-O-\overset{\overset{Fl}{|}}{\underset{\cdot\cdot}{S}}=O.H_2O$
 $(OK)_2 OK OH$

zukommen soll. Der Körper ist gut krystallisiert und recht beständig; ebenso das analoge Rubidiumsals. Auf ähnliche Weise wie die Fluorsulfate kann man unter gewissen Bedingungen Fluorphosphate erhalten. Es wurden so dargestellt Monokaliummonofluorphosphat, $PO_3FlHK.H_2O$, dem die Konstitutions-

formel $O=P\begin{matrix} \swarrow Fl \\ \searrow OH.H_2O \\ \swarrow OK \end{matrix}$ zugeschrieben wird, und das entsprechende Rubidium-

sals. Weder von den Sulfaten, noch von den Phosphaten ließen sich die Natrium- und Ammonsalze erhalten. *Rosenheim.*

Der Sulman-Teed-Bromo-Cyanid-Prozess zur Extraktion von Gold, von H. L. SULMANN und F. L. TEED. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 961—970.)

Metallisches Gold aus Erzen wird durch Kaliumcyanidlösung nur in Gegenwart von Sauerstoff gelöst. Da nun an letzterem leicht Mangel eintritt, so geht die Lösung oft nur langsam und unvollständig vor sich; dagegen verläuft der ganze Extraktionsprozess sehr glatt, wenn dem Kaliumcyanid Bromcyan zugesetzt wird. — $CNBr + 3KCN + Au_2 = 2KAu(CN)_2 + KBr$. — Aus der so entstandenen Lösung wird das Gold durch Zinkstaub in besonderen Apparaten abgeschieden und dann durch Destillation vom überschüssigen Zink getrennt. Die ganze technische Anordnung und Arbeitsweise ist im Original nachzusehen. *Rosenheim.*

Die krystallinische Struktur von Gold- und Platinklumpen und von Goldbarren, von A. LIVERSIDGE. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1125—1131).

Durch Ätzung polierter Flächen wurde nachgewiesen, daß sowohl die natürlich vorkommenden Goldklumpen, als auch die gegossenen Barren eine durchaus krystallinische Struktur zeigen. Ebenso verhält sich das Platin. Auf zahlreichen Tafeln sind Abbildungen der untersuchten Ätzflächen gegeben. *Rosenheim.*

Gruppe II.

Über das relative Verhalten der H- und K-Linie im Spektrum des Calciums, von WILLIAM HUGGINS und Frau HUGGINS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 433—441.)

Aus dem Funkenspektrum des Calciums verschwinden bei abnehmender Konzentration des Calciums an den Polen nach und nach alle Linien mit Ausnahme der H- und K-Linie, welche auch noch bei außerordentlich geringen Mengen dieses Elementes sichtbar sind. Aus diesen Thatsachen läßt sich das merkwürdige Verhalten der Calciumlinien im Sonnenspektrum erklären. *Rosenheim.*

Die Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natrium- und Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen, von GODFREY L. CABOT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 417—419.)

In verdünnten Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid ist Kalk leichter löslich als in reinem Wasser. Die Löslichkeit nimmt zu, bis $\frac{1}{6}$ der zur Sättigung nötigen Chloridmenge vorhanden ist, dann nimmt sie wieder ab und

erreicht bei gesättigten Chloridlösungen ein Minimum, welches tiefer liegt als die Löslichkeit in reinem Wasser, vorausgesetzt, daß die Temperatur für jede Versuchsreihe konstant bleibt. Diese Regel gilt für sämtliche Temperaturen. Natriumchlorid löst in allen Fällen mehr Kalk als gleich starke Lösungen von Kaliumchlorid. Variiert man die Temperatur der verschiedenen Lösungen, so zeigt sich, daß die Löslichkeit stets mit steigender Temperatur abnimmt. Die Maximalmenge an Kalk enthält eine Lösung von 60—120 g Chlorid im Liter bei möglichst niedriger Temperatur. Die Minimalmenge enthält eine gesättigte Chloridlösung bei Siedetemperatur. *Rosenheim.*

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalks, von Prof. KARL ZULKOWSKI. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 69—79 und 96—101.)

Der Verf. faßt die Resultate seiner sehr umfangreichen Untersuchung etwa folgendermaßen zusammen:

1. Die für die Cementeherzeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulierung) hintangehalten werden kann.

2. Zuzolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, Wasser aufzunehmen, was durch die Gegenwart alkalischer Substanzen wesentlich unterstützt wird, ohne daß letztere eine chemische Verbindung eingehen. Silikate dieser Art werden als Hydraulite bezeichnet.

3. Bei langsamer Abkühlung solcher Schlacken findet eine Zersetzung oder Entmischung (analog der Entglasung) statt, wodurch die Eigenschaft, als Hydraulit zu wirken (vergl. 2. und 4.) vernichtet wird.

4. Die Wasserbindung der gepulverten hochbasischen Metasilikate ist mit einer Formänderung und Volumenvermehrung der Körner verbunden, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen und so allmählich zu kompakten Massen erstarren.

5. Portlandcement ist wie Schlackencement ein Gemisch eines der granulierten Hochofenschlacke analogen Hydraulits mit soviel Ätzkalk, als beim Brennen unverbunden zurückbleibt. Der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, daß beim Schlackencement der notwendige Ätzkalk in Form von Kalkhydrat zugesetzt werden muß.

6. Der Ätzkalk des Portlandcements läßt sich durch kein chemisches Agens quantitativ entziehen und seine Gegenwart nur indirekt darthun. *Rosenheim.*

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, von Prof. KARL ZULKOWSKI. 1. Fortsetzung. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 225—234.)

Die vorliegende Arbeit, eine Fortsetzung des obenstehenden Referates, beschäftigt sich hauptsächlich mit synthetischen Versuchen über die sogen. „Hydraulite“. Auch die Borsäure wird in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Die bereits in der vorigen Arbeit aufgestellte Erhärtungstheorie wird in vollem Umfange bestätigt. Für die einzelnen Angaben gilt das im vorstehenden Referat Gesagte. *Rosenheim.*

Darstellung und Eigenschaften der Boride des Calciums, Baryums und Strontiums, von MOISSAN und P. WILLIAM. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 1015—1020.)

Darstellung von Calciumborid: Ein Gemenge von 1000 g trockenem Cal-

ciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein pulverisierter Zuckerkohle wird sorgfältig getrocknet und 7 Minuten in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen (900 Amp. und 4 Volt) erhitzt. Auf die Ausbeute ist Dauer und gleichmäßiges Erhitzen von großem Einfluß. Die erhaltene homogene Masse von metallglänzendem, krystallinischem Bruch wird nach dem Pulverisieren mit verdünnter Salzsäure behandelt; es entwickeln sich unangenehm riechende Gase von Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff. Den Rückstand behandelt man mit kochender Salzsäure und wäscht alsdann mit Wasser. Um den resultierenden Rückstand noch von geringen Mengen harziger, organischer Substanz zu reinigen, wäscht man mit Äther und Toluol. Das Calciumborid behandelt man schließlich mit Fluorwasserstoffsäure, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther.

Das so erhaltene Pulver ist noch durch etwas Graphit und Borkohlenstoff verunreinigt. Calciumborid, CaBo_3 , ist ein glänzendes, schwarzes Pulver, welches aus kubischen, gelben, durchsichtigen Krystallen besteht; $D_{15}.2.23$; es ritzt Bergkrystall und Rubin und schmilzt beim Erhitzen im elektrischen Ofen zu einer homogenen Masse mit krystallinischem Bruch. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ändert sich das Calciumborid nicht, — von Fluor wird es in der Kälte schon, von Chlor erst in der Rotglut angegriffen; an der Luft erhitzt, verbrennt es erst bei Rotglut; Schwefeldampf wirkt unter denselben Bedingungen ein. Wasser wirkt auf Calciumborid unter Wasserstoffentwicklung erst bei 1000° ein. Geschmolzenes Calciumborid wird von Wasser unter Wasserstoffbildung ohne Entstehung von Acetylen angegriffen. Demnach existiert scheinbar ein an Bor weniger reiches, durch Wasser zersetzliches Calciumborid. Gasförmige Wasserstoffsäuren wirken bei dunkler Rotglut ein; verdünnte und konz. Salpetersäure greift Calciumborid energisch an. Oxydationsmittel (Bleioxyd, Kaliumnitrat) wirken bei Rotglut heftig ein, Bromwasser zersetzt es langsam, geschmolzenes Kaliumkarbonat, Bisulfat und Kalilauge dagegen sehr energisch.

Strontiumborid, SrBo_3 . Darstellung in gleicher Weise; schwarzes Krystallpulver, $D_{15}.3.28$. Eigenschaften analog dem Calciumborid; Fluor hingegen wirkt erst in der Hitze ein.

Baryumborid, BaBo_3 . Darstellung nach derselben Methode, jedoch leichter; kleine regelmäßige Krystalle $D_{15}.4.36$. *E. Davidis.*

Fabrikation von Chlorbaryum und Blanc fixe, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitschn. angew. Chem.* 1898, 198.)

Basische Cadmiumsalze, von M. TASSILY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 588—591.)

Erhitzt man konz. Lösungen von Cadmiumjodid, bezw. Cadmiumbromid mit Cadmiumoxyd im Rohr auf 200° , so erhält man in schlechter Ausbeute Cadmiumoxyjodid, CdJ_2 , $\text{CdO}.3\text{H}_2\text{O}$, als doppelbrechende Krystalle, die von Wasser nicht zersetzt werden, und Cadmiumoxybromid, CdBr_2 , $\text{CdO}.3\text{H}_2\text{O}$, kleine, auf polarisiertes Licht einwirkende Krystalle.

Bei Zusatz von konz. Ammoniak zu Lösungen von Cadmiumchlorid und Cadmiumbromid bilden sich gleichzeitig einbasisches Salz und ein Ammoniaksalz, welche nur schwer zu trennen sind. Mit verdünntem Ammoniak und verdünnten Salzlösungen entsteht zuerst ein Niederschlag des basischen Salzes und in den Mutterlaugen das Ammoniaksalz. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ammoniaksalze entsprechen den Formeln $\text{CdCl}_2.2\text{NH}_3$, $\text{CdBr}_2.2\text{NH}_3$.

$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Diese Verbindungen sind mit den beim Lösen der Cadmiumsalze in Ammoniak entstehenden Verbindungen identisch. Die bei diesem Verf. entstehenden Oxysalze sind von gleichem Typus wie die Salze von HABERMANN (*Monatsh. Chem.* 5, 432) und zeigen die Zusammensetzung $\text{CdBr}_2 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdJ}_2 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die basischen Salze werden durch Wasser gespalten. *E. Davidis.*
Über die Quecksilberhalogenverbindungen des Antipyrins, von C. SCHUYTEN.
(Bull. Acad. Belge [3] [1897] 33, 821—842.)

Sehr ausführliche Beschreibung über Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen des Antipyrins mit HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$. *Rosenheim.*
Die Einwirkung von Natriumhyponitrit auf Lösungen von Merkurisalzen,
 von P. CHANDRA RÂY. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1097—1104.)

Beim Umsetzen einer möglichst neutralen konz. Merkurinitratlösung mit einer solchen von Natriumhyponitrit — die nach ihrer Darstellung Kaliumsulfat enthält — entsteht ein weißer gelatinöser Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{HgO} + 5\text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung von HgCl_2 an Stelle von Merkurinitrat entsteht eine Verbindung $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Mutterlauge des ersten Körpers giebt beim Verdünnen oder beim längeren Stehen ein gelbliches, basisches Sulfat, $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (die Schwefelsäure entstammt dem Kaliumsulfat) und nach dem Abfiltrieren dieses Körpers beim Kochen eine gelbe krystallinische Verbindung von derselben Zusammensetzung, doch wasserfrei. — Der Verf. nimmt in den Quecksilbernitriten und Hyponitriten eine direkte Bindung zwischen Metall und Stickstoff an. *Rosenheim.*

Neue Darstellungsweise von Merkurihyponitrit, von P. CHANDRA RÂY.
Journ. Chem. Soc. [1897] 71, 1105—1106.)

Versetzt man eine neutrale Lösung von Merkurinitrit (Darstellung derselben *Journ. Chem. Soc.* 71, 348) mit Kaliumcyanid, so geht folgende Reaktion vor sich: $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{KCN} = \text{Hg}(\text{NO})_2 + 2\text{KCNO}$. Beim Stehen setzt sich dann ein pulveriger Körper von der Zusammensetzung $3\text{Hg}(\text{NO})_2 + 5\text{HgO} + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{Hg}(\text{NO})_2 + 5\text{Hg}(\text{OH})_2$ ab. *Rosenheim.*

Über Naphtholquecksilberverbindungen, von EUG. BAMBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2624—2626.)

Beim Vermischen einer essigsauren Lösung von Quecksilberoxyd mit einer essigsauren Lösung von β -Naphthol fällt sofort ein krystallisierter Niederschlag von β -Oxynaphtylquecksilberacetat aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Löslich in NaOH und wieder fällbar durch CH_3COOH . Giebt mit Schwefelammon einen rein gelben Niederschlag. Durch Säuren und durch Diazotate ist die Verbindung sehr leicht spaltbar. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat, von K. A. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2783—2787.)

Vor einiger Zeit (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 2212) beschrieb der Verf. eine Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$, die aus Acetaldehyd und Merkurinitrat entsteht; dieselbe Verbindung bildet sich in der Kälte aus $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und C_2H_2 , während nach ERDMANN und KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* 18, 54) in der Hitze $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}_2 = \text{HgC}:\text{CHg} + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, also eine Verbindung von Merkurokarbid mit Merkurinitrat, entsteht. Der Verf. weist nun nach, daß der letztere Körper keine Merkuro-, sondern eine Merkuriverbindung sei, daß er ferner nicht als Acetylid, sondern als substituiertes Acetaldehyd aufgefaßt werden müsse, wie die zuerst erwähnte Verbindung und daß seine Zusammensetzung

im reinen Zustande $C_2Hg_2NO_3H$ ist. Dieses Präparat ist mit dem ERDMANN-KÖTHNER'schen identisch. Als Konstitutionsformel wird vorgeschlagen $\begin{matrix} NO_3-HgH \\ O=Hg_2 \end{matrix} > C-C < \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$. Die qualitativen Reaktionen sprechen alle für diese Auffassung. Rosenheim.

Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat, von P. KÖTHNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2475.)

Mit Bezug auf die Publikation von K. A. HOFMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 2212) weist der Verf. darauf hin, daß er bereits 1895 die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat studiert habe und daß er bereits damals die engen Beziehungen zwischen der gewonnenen Quecksilberverbindung und Vinylalkohol resp. Acetaldehyd erkannt habe. Er glaubt, daß unter wenig verschiedenen Bedingungen verschiedene Körper entstehen können. Rosenheim.

Über Oxymercarbide, von K. A. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1904—1909.)

Beim Behandeln von gelbem Quecksilberoxyd mit Sprit und etwas Natronlauge erhält man eine im reinen Zustande schön citronengelbe, schwere Base von der Zusammensetzung $C_2Hg_6O_4H_2$, welche sich durch Säuren in sehr beständige Salze überführen läßt, aus denen sie wieder durch Alkali abgeschieden wird. Die Base zeichnet sich durch ihre große Explosionsfähigkeit beim Erhitzen aus, während sie gegen Stofs und Schlag ziemlich unempfindlich ist. Das Nitrat hat die Zusammensetzung: $C_2Hg_6O_4H_2(NO_3)_2$; das Sulfat $C_2Hg_6O_4H_2(SO_4H)_2$, das Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$. Nach seinen Reaktionen ist die

Konstitution des Körpers $\begin{matrix} O.Hg_2=C-CHg_2O \\ | \quad | \\ HOHg \quad HgOH \end{matrix}$. Die Salze sind nicht explosiv. Mit

Kyankalilösung liefert die Base eine Verbindung $C_2Hg_4(CN)_2$, eine gelbe, nichtempfindliche Substanz, welche explosiv ist und der die Konstitution $CN-Hg.C.C.Hg-CN$ zugeschrieben wird.



Die gleiche Base wie aus Alkohol wurde auch aus Paraldehyd erhalten. Ähnlich wie Äthylalkohol verhält sich auch Propylalkohol, der eine Base bildet, die ein schönes Cyanid bildet. Aceton giebt mit Natronlauge und HgO einen weißlichen Körper, der ein Nitrat der Zusammensetzung $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$ liefert, aus welchem durch NaOH eine Verbindung $C_3Hg_3H_7O_2$ sich bildet. Rosenheim.

Gruppe III.

Hypertitanate und Hyperborate, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 678—680.)

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Ätznatron auf Borax resultiert beim Ausfällen mit Alkohol in der Kälte ein weißer Körper, dessen Sauerstoffgehalt zwischen $NaBO_3$ und NaO, BO_3 liegt. Er ist unter Sauerstoffentwicklung im Wasser löslich; aus der Lösung scheidet sich das schwer lösliche $NaBO_3 + 4H_2O$ aus, das auch aus einer Lösung äquimolekularer Mengen von Borax und Ätznatron durch H_2O_2 sich in großen durchsichtigen Prismen bildet. Dieser Körper ist an der Luft beständig, ebenso in der Kälte in Wasser. Die Vf. schliessen aus ihren Versuchen, daß Überborsäure mit Hyperoxyden zwar Verbindungen bildet, daß diese aber sehr unbeständig sind, in Übereinstimmung mit dem von ihnen

aufgestellten Gesetz, daß die Beständigkeit derartiger Verbindungen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Hypertitanate. Zu der aus TiCl_4 hergestellten Übertitansäure wurde H_2O_2 und Basis bis zur Lösung in starker Kälte hinzugesetzt und dann mit Alkohol gefällt.

1. Hypertitanat-Kaliumsuperoxyd, $\frac{\text{K}_2\text{O}_4}{\text{K}_2\text{O}_4} > \text{TiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, weiße, krystallinische, zerfließliche Masse; wird unter Sauerstoffabgabe gelb.

2. Hypertitanat-Natriumsuperoxyd, $(\text{Na}_2\text{O}_2)_4\text{Ti}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, weiße, kleine Prismen, scheidet aus KJ kein Jod aus; entwickelt mit Wasser Sauerstoff. An der Luft ist der Körper einige Zeit haltbar. Eventuell wäre auch die Formel $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in Betracht zu ziehen; doch geben die Vf. der ersteren den Vorzug. Rosenheim.

Hyperborate und Hypertitanate, von P. MELIKOFF und PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) 31, 953—956.)

Fortsetzung der Abhandlung *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 678. Vergl. vorstehendes Referat.

Ammoniumhyperborat, $\text{NH}_4\text{BO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus einer Lösung von Borsäure in Wasserstoffsuperoxyd durch Ammoniakzusatz und Fällen mit Alkohol. Weiße, lamellenartige, isotrope Krystalle. Trocken sehr beständig; entwickelt mit verdünnter H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd mit konz. H_2SO_4 Ozon. In Lösung tritt Zersetzung ein, wobei event. Ammonnitrit entsteht.

Baryumhyperborat, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz erhalten; schwer löslich.

Calciumhyperborat (nicht analysiert) entsteht wie das Ba-Salz; ebenso die unlöslichen Nickel- und Kupfersalze.

Von der Übertitansäure existieren zwei Salztypen: $(\text{R}_2\text{O}_2)_2\text{TiO}_2$ und $\text{R}_2\text{O}_2, \text{TiO}_2$.

Neutrales Hypertitanat-Natriumhyperoxyd, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{TiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus TiO_2 , 2NaOH und H_2O_2 durch Alkoholfällung, zuerst ölige Flüssigkeit, dann gelbes Krystallpulver.

Hypertitanat-Ammoniumhyperoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{TiO}_2\text{H}_2\text{O}$, aus NH_3 , TiO_2 und H_2O_2 durch Alkoholfällung. Gelbe, weiche, seidenglänzende Prismen. Trocken ziemlich beständig.

Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd, $\text{BaO}_2\text{TiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Natriumsalz erhalten.

Voluminöser, gelber Niederschlag, der mit HCl Chlor entwickelt.

Aus dem Natriumsalz und Nickelsulfat entsteht ein hellgrünes Nickelsalz.

Rosenheim.

Aluminium als Reduktions- und Heizmaterial, von HANS GOLDSCHMIDT und CLAUDE VAUTIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 17, [1898.] 543—545.)

Bei den Versuchen zur Darstellung von Aluminiumsulfid wurde beobachtet, daß beim Erhitzen von Bleisulfid mit metallischem Aluminium eine sehr heftige Reaktion eintritt, wobei Blei und Aluminiumsulfid sich bildet. Weiterhin zeigte sich, daß mit Ausnahme der Alkalien und der alkalischen Erden sämtliche Metallsulfide durch Aluminium reduzierbar sind. Ebenso sind auch unter gewissen Bedingungen alle Oxyde durch dies Metall reduzierbar, wobei zum Teil die reinen Metalle zum Teil Legierungen entstehen. Die Oxyde folgender Metalle wurden reduziert: Chrom, Mangan, Eisen, Kupfer, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän,

Nickel, Kobalt, Zirkon, Vanadin, Niob, Tantal, Cer, Thorium, Baryum, Calcium, Natrium, Kalium, Blei und Zinn. Entsprechend der hohen Bildungswärme des Aluminiumoxyds entsteht bei dieser Reaktion eine außerordentlich hohe Temperatur, die sich bis 3000° steigern kann. Um die Reaktion einzuleiten, ist es nicht nötig, das ganze Gemisch zu erhitzen, vielmehr genügt es, die Verbrennung an einer Stelle durch eine „Zündkirsche“ einzuleiten, worauf sie sich durch die ganze Masse fortsetzt. Um diesen Reduktionsvorgang zu Heizzwecken nutzbar zu machen, benutzt man ein Gemisch von Fe_2O_3 und Al, dem Magnesia oder Kalk zugesetzt wird. — Auch Phosphate, Sulfate und Nitrate lassen sich durch Al reduzieren. Rosenheim.

Die Verkupferung von Aluminium, von F. NEESEN. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896], 428—431.)

Bemerkungen über die galvanische Verkupferung des Aluminiums, von CHARLES MARGOT. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896] 432—433.)

Gefärbte Legierungen des Aluminiums, von CHARLES MARGOT. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896], 34—38.)

Das Aluminium bildet mit Gold, Platin, Palladium, Kobalt und Nickel Legierungen, die sich alle durch merkwürdige intensive Färbungen auszeichnen. Ihre Struktur ist krystallinisch; sie werden deswegen als chemische Verbindungen angesprochen. Rosenheim.

Binäre Aluminiumverbindungen und ihre Reduktion auf chemischem und elektrischem Wege. Übersicht über die Metallurgie des Natriums, von HENRY S. BLACKMORE. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 219—223.)

Der Verf. giebt eine vollständige, zum Teil kritische Übersicht über die sämtlichen Methoden, die in der Technik für die Darstellung derjenigen Aluminiumverbindungen angewendet werden, aus denen auf elektrischem oder chemischem Wege metallisches Aluminium gewonnen werden kann. Es kommen hierfür in Betracht Oxyd, Fluorid, Chlorid und Sulfid. Im Anschluß an die Darstellungsweise dieser Körper wird sodann besprochen, in welcher Weise die Reduktion (chemische und elektrische) gehandhabt wird und welche Fehler und Schwierigkeiten den einzelnen Methoden anhaften. Durch den Verf. selbst sind zahlreiche Verbesserungen an den einzelnen Prozessen angebracht worden.

Von besonderem Interesse ist die Reduktion von Aluminiumoxyd in einem Schmelzfluß durch Acetylen, wobei Metall und ein blaues, niederes Oxyd, welches Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, entsteht. Das blaue Oxyd soll die Basis des Ultramarins sein. — Im Anschluß an die Technik des Aluminiums wird eine kurze Darstellung der Metallurgie des Natriums gegeben.

Rosenheim.

Die Zusammensetzung der hydraulischen Cemente, von SPENCER B. NEWBERRY und W. B. NEWBERRY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 887—894.)

In der vorliegenden Arbeit handelte es sich darum, endgültig festzustellen, welchen chemischen Verbindungen der hydraulische Cement seine Fähigkeit, unter Wasser fest und hart zu werden, hauptsächlich verdankt; sodann sollte die Rolle der fast stets in Cementen vorkommenden Körper, Eisen, Magnesia und Alkalien ermittelt werden. Die verschiedenen Fragen wurden auf synthetische Weise zu lösen versucht: d. h. es wurden die in Betracht kommenden Ver-

bindungen synthetisch dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Resultate sind folgende:

1. Die hauptsächlichsten Bestandteile des Portlandcements sind Tricalciumsilicat und Dicalciumaluminat; es läßt sich also für einen gegebenen Thon die Maximalmenge des anzuwendenden Kalkes berechnen.

2. Eisenoxyd kann in derselben Weise wirken wie Aluminiumoxyd, doch braucht in der Praxis die im Thon enthaltene Eisenmenge nicht in Rechnung gezogen zu werden.

3. Alkalien spielen für die Cementbildung keine Rolle, sie wirken höchstens schädlich.

4. Magnesia ist in keiner Weise fähig, den Kalk im Cement zu ersetzen.
Rosenheim.

Die Verfälschung des Portlandcements, von Harry STANGER und BERTRAM BLOUNT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 853—863.)

In manchen Fabriken werden dem Portlandcement nach dem Brennen gewisse Stoffe zugesetzt, die angeblich die Qualität verbessern sollen. Die Untersuchungen des Verf. befassen sich mit den Wirkungen, die durch den Zusatz von sandigem Kalkstein, Gyps und Hochofenschlacke hervorgerufen werden. Er kommt zu dem Resultat, daß im allgemeinen alle nach dem Brennen dem Portlandcement zugefügten Materialien — ausgenommen ein Gypszusatz bis 2% — als Verfälschung zu betrachten sind, welche die Qualität verschlechtern. Hochofenschlacke ist der schädlichste Zusatz. *Rosenheim.*

Gruppe IV.

Studien über die Anwendung des Acetylgases bei der Beleuchtung, von L. U. BULLIER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 646—654.)

Mit reinem Acetylen wie mit Gemischen dieses Gases mit Luft, Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff und Leuchtgas hat der Verf. Versuche angestellt in der Richtung der Verwendbarkeit des Acetylens zu Leuchtzwecken. Aus den im Original näher einzusehenden Untersuchungen ergibt sich, daß das Leuchtgas in allen seinen Verwendungen keinen Ersatz im Acetylen findet. Der Zusatz anderer Gase verbessert zwar die Verwendbarkeit des Acetylens. Bei reinem Gas schwankt die Lichtausbeute zwischen 7 und 8 l pro Carcel bei Verwendung von besonderen Brennern, die auch zur Verbrennung des Ölgases benutzt werden. Gemische liefern dieselbe Ausbeute wie Acetylen; nur müssen sie an 50% von diesem Gase enthalten. Für ein und dieselbe Intensität vermindert sich der Verbrauch der Brenner in dem Maße, wie das Gemenge reicher an Acetylen wird. Gemische, welche einen großen Gehalt an CO₂ haben, sind unvorteilhaft. (Läßt sich denken! Ref.) Gemenge von reinem Stickstoff und Acetylen geben eine geringere Ausbeute als reines Acetylen. Bei Zusatz einer geringen Menge Sauerstoffes zu diesen beiden Gemischen werden die Resultate besser. Gemische von Acetylen mit viel Wasserstoff geben gute Resultate. Man könnte also Gemenge von Acetylgas mit Wassergas oder Gemenge von Stickstoff und Acetylen, welche wenig Sauerstoff (Luft) enthalten, anwenden. Das erstere Gemenge hat den Nachteil, daß es viel CO enthält. Das zweite Gemisch kann wohl nicht explosiv genannt werden. (?) *E. Davidis.*

Die Explosibilität des flüssigen Acetylens, von Prof. FRANK CLOWES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 15, 209—210.)

Die Ursache der Leuchtkraft der Flammen von Kohlenwasserstoffen,
VON WILFRID IRWIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 296—297.)

Der Verf. wendet sich gegen die LEWES'sche „Acetylentheorie“ über die Leuchtkraft von Flammen und weist auf einige Konsequenzen dieser Theorie hin, die mit seinen eigenen Versuchen im Widerspruch stehen. Nach des Verf. Ansicht ist der Vorgang in einer Leuchtgasflamme folgender: Die Kohlenwasserstoffe werden zunächst zu sehr wasserstoffarmen Verbindungen, wie Benzol, Naphtalin etc. kondensiert. Durch Sauerstoff werden dann diese Körper aufgespalten unter Bildung von CO, C und CH₄; das intensive Leuchten wird durch die Vereinigung des freien Kohlenstoffes mit Sauerstoff zu CO verursacht. Die Versuche des Verf. sprechen zu Gunsten dieser Theorie. *Rosenheim.*

Versuche über das Flammenspektrum des Kohlenoxyds, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 217—219.)

Brennendes Kohlenoxyd giebt ein völlig kontinuierliches Spektrum, dessen Intensität gegen das ultraviolette Ende hin abnimmt. *Rosenheim.*

Über die Dichtigkeit von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickoxydul,
VON LORD RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 204—209.)

Kohlenoxyd wurde auf verschiedene Methoden aus Kaliumferrocyanid, Salzsäure und Ameisensäure dargestellt. Die Dichte wurde gefunden zu 2.9906 (O = 2.62760) oder zu 27.9989 (O = 32). Aus dieser Zahl berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 11.9989 (O = 16).

Für Kohlensäure wurde gefunden $D_{CO_2} = 3.6349$ (O = 2.6276).

Für Stickoxydul ergab sich der Wert $D_{N_2O} = 3.6359$ (Mittelwert).

Die für die Bestimmung der Dichte benutzten Methoden sind bereits ausführlich beschrieben („On the Densities of the Principal Gases“, *Proc. Roy. Soc.* [1893] 58, 134). *Rosenheim.*

Über Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser, Äthyläther und Alkoholen, VON WALTHER HEMPEL UND JOHANNES SEIDEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2997—3001.)

WROBLEWSKI hatte eine Verbindung von Kohlendioxyd und Wasser dargestellt, der er die Formel $CO_2 + 8H_2O$ zuschreibt, während VILLARD und JARRY eine Verbindung $CO_2 + 6H_2O$ erhalten haben wollen. Zur Darstellung der Kohlensäure-Wasserverbindung wurde in eine Glasröhre Wasser und feste Kohlensäure gebracht, dann zugeschmolzen. Bei 0° schied sich ein kristallinischer Körper aus, der unter dem Druck der Kohlensäure bei 8° schmolz. Die Analyse führte auf die Formel $CO_2 + 8H_2O$. Bei -2° beginnt die Zersetzung. — Beim Zusammenbringen von wasserhaltigem Äther mit fester CO_2 kristallisieren Körper aus, die aber je nach den Versuchsbedingungen ganz verschiedene Zusammensetzung zeigen. Bei -50° erhält man eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung $(C_2H_5)_2O + CO_2 + 4H_2O$. — Alkohole geben mit flüssiger Kohlensäure homogene Mischungen, deren Erstarrungspunkt weit höher als der des Alkohols liegt. In Gegenwart von Wasser zeigen die gewonnenen festen Körper einen Wassergehalt. Aus molekularen Mengen wurden erhalten:

Monomethylkohlensäureester, $CH_3O + CO_2$, welcher bei -79° zu einer allertartigen Masse erstarrt, die bei -57° bis -60° schmilzt.

Monoäthylkohlensäureester, $C_2H_5O + CO_2$, erstarrt bei -63° bis -67°, schmilzt zwischen -61° und -57°.

Ferner wurden dargestellt Monopropylkohlenensäureester, tertiärer Mono-
butylkohlenensäureester und Monoamylkohlenensäureester. *Rosenheim.*

Darstellung von wasserfreier Blausäure und von Kohlenoxyd, von JOHN
WADE und LAURENCE C. PANTING. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 255—258.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumcyanid entsteht je nach
den Konzentrationsverhältnissen der ersteren entweder Blausäure oder Kohlen-
oxyd oder ein Gemisch beider. Der zur Darstellung der beiden Körper ver-
wendete Apparat besteht aus einem mit Tropftrichter versehenen Kolben, der
mit zwei U-Röhren verbunden ist, welche Chlorcalcium enthalten. An diese
schliessen sich zwei unten mit Stutzen versehene U-Röhren, die zur Konden-
sation der Säure dienen. Die Stutzen führen in zwei Flaschen, welche das
Präparat aufnehmen. Letztere und die Kondensationsröhren werden stark ab-
gekühlt. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure verwendet man ein Ge-
misch von 1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser, welches man tropfenweise auf
haselnussgrosse Stücke von 98%igem KCN fliessen lässt. Die abdestillierende
fast wasserfreie Säure wird noch einmal über Phosphorpentoxyd rektifiziert.
Ausbeute: 38.5 g aus 100 g KCN. Verwendet man gewöhnliche konz. Schwefel-
säure, so entsteht reines Kohlenoxyd, das nur, wenn die Temperatur zu hoch
gestiegen war, etwas SO_2 und CO_2 enthält. Die Bildung des Kohlenoxyds er-
folgt nach der Gleichung



Es ist also zunächst eine Hydrolyse der Blausäure in NH_3 und HCOOH und
dann eine Dehydratisierung der gebildeten Ameisensäure anzunehmen. Auffällig
ist, dass auch ein Gemisch von KCN und trockenem KHSO_4 Kohlenoxyd ent-
wickelt, nach den Gleichungen



und $2\text{KCN} + 8\text{KHSO}_4 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{CO} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.$

Es wirkt also das saure Sulfat ebenso wie event. die Schwefelsäure zugleich
hydrolytisch und als Dehydratisierungsmittel. Auch Ferrocyanidkalium entwickelt
mit KHSO_4 neben Blausäure Kohlenoxyd. *Rosenheim.*

Verfahren zur Darstellung von Graphitsäure, von L. STAUDENMAIER. (*Ber.*
deutsch. chem. Ges. [1898] 31, 1481—1487.)

Die bisherigen Darstellungsmethoden der Graphitsäure waren sehr um-
ständlich und zum Teil gefährlich. Der Verf. verfährt nun so, dass er fein
verteilten Ceylongraphit zunächst durch eine passende Mischung von Schwefel-
säure, Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt, wodurch bei gewöhnlicher
Temperatur ein grünes Zwischenprodukt entsteht, das sich durch Übermangan-
säure sofort in Graphitsäure überführen lässt. Die Darstellungsweise ist un-
gefährlich. Die näheren Angaben müssen im Original nachgesehen werden.

Rosenheim.

Einige weitere Versuche über die Darstellung von Cyaniden, von JAMES
T. CONROY. (*Journ. Chem. Soc. Ind.* [1898] 17, 98—103.)

Zur fabrikmässigen Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden auf nassem
Wege verfährt der Verf. jetzt so, dass er die Calciumrhodanidlösung nach
Zusatz von Ferrochlorid mit möglichst fein verteiltem Eisen im Autoklaven auf
140—150° C. erhitzt. Ohne den Zusatz des Eisensalzes erfolgt die Reaktion
nicht. Sie verläuft nach der Gleichung



Die fabrikmässige Darstellung und die Eigenschaften des Karborundums, von CHARLES A. KOHN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 863—868.)

Zusammenfassende Beschreibung der Karborundumfabrikation in den am Niagarafall belegenen Werken, welche in den Details nichts Neues bietet. Die Produktion betrug 1893 15 200 Pfd. und 1897 (Juni) 741 297 Pfd. Der Preis des Produktes sank von März 1892 bis Oktober 1897 von 2 £ auf 7 1/2 d.

Rosenheim.

Die Reindarstellung und das Atomgewicht des Cers, von WYROUBOFF und VERNEUIL. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 679—90.)

Drei Metalle verunreinigen hauptsächlich das Cer und setzen seiner Reindarstellung große Schwierigkeiten entgegen: es sind dieses das Eisen-, das Didym-, Lanthan- und Yttrium-Gemenge, und das Thor.

Zur Befreiung des Cers von Eisen wird sein Nitrat oder Chlorid in wässriger Lösung 2—3 mal durch Oxalsäure gefällt.

Bekanntlich bildet sich bei der Reindarstellung des Cers durch Darstellung des Oxyds ein sehr beständiges, intermediäres Oxyd von der Zusammensetzung $Ce_3O_4 \cdot 3CeO$, welches unlösliche, basische Salze bildet. Die Beständigkeit nimmt zu mit der Anwesenheit von Lanthan und Didym, indem ein zusammengesetztes Oxyd $Ce_3O_4 \cdot 3MeO$ entsteht, wo $Me = Ce + Di + La$ in veränderlichen Mengen ist. Um die Bildung dieses Oxyds zu vermeiden, lösen die Autoren die aus der Calcinierung der Oxalate erhaltenen Oxyde in wenig Salpetersäure auf, wobei teilweise Reduktion und Bildung des intermediären Oxyds entsteht. Die Lösung wird bis zur zähen Konsistenz eingedampft, in Wasser gelöst, so zwar, daß diese Lösung ca. 4% Oxyd enthält, und mit Ammoniumnitrat versetzt, so daß die Flüssigkeit ca. 5% davon enthält. Dann wird das gesamte intermediäre Oxyd als basisches Nitrat $(Ce_3O_4)_4N_2O_5$ gefällt, und die niederen Oxyde bleiben in Lösung, die die violette Färbung der Didymisalze annimmt. Der mit 5% Ammoniumnitratlösung nachgewaschene Niederschlag enthält reines, von Lanthan, Didym und Yttererden freies Cer. Man erhält zwar nur 75% des vorhandenen Cer, man kann aber die Lösungen mit Oxalsäure fällen und mit den Oxalaten die ganze Operation wiederholen.

In den Fällen, wo das Gemisch der Oxyde mehr als 50% Cer enthält, ist es nicht vollkommen in Salpetersäure löslich. Man löst dann die Oxalate in Salpetersäure, füge Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak hinzu, kocht, löst das gefällte Hydroxyd wieder in HNO_3 und nimmt mit dieser Lösung die obige Operation vor. Das so erhaltene Cer enthält noch die gesamte, in den Oxyden vorhandene Thorerde. Man kann diese durch Behandlung der neutralen Oxalate oder besser der Nitrats durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ entfernen. Nach zweimaliger Behandlung bleibt nur noch 1% Thorerde zurück, welche als Doppelsulfat in Lösung bleibt, wenn man durch Umkrystallisieren des Sulfats in einer schwefelsäurefreien Lösung bei 60° das Cer weiter reinigt.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Cer ist von allen Salzen nur das Sulfat verwendbar. Doch ist die Abscheidung der Schwefelsäure schwierig, welche gelingt, wenn man zur Lösung überschüssiges H_2O_2 und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzusetzt. Beim Kochen wird das braune Peroxyd schnell in Cerocerihydroxyd verwandelt, welches keine Spur von H_2SO_4 niederschlägt. Aber auch hierdurch sind nicht alle Schwierigkeiten beseitigt, da die Bestimmung der Schwefelsäure ungenau ist. Es kann nur die Calci-

nierung des Sulfats benutzt werden. Zahlreiche Versuche haben nun ergeben, daß das Sulfathydrat, bezw. die Bestimmung seines Wassergehaltes zur Ermittlung des Atomgewichtes benutzt werden kann. Man fällt das Hydrat mehrere Male mit Alkohol und entwässert öfter bei 450° . Man erhält, wenn die Lösungen keine freie Schwefelsäure mehr enthalten, das Hydrat $3(\text{CeSO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist sehr beständig und kann daher zu den genauen Analysen Verwendung finden.

Ist das Salz entwässert, so kann es bis gegen 500° erhitzt werden, ohne eine Spur H_2SO_4 zu verlieren, während es dann sicher wasserfrei ist. Nach dem Entwässern wird der Tiegel bis auf 1500° erhitzt, da erst diese Temperatur ein völlig schwefelsäurefreies Oxyd liefert. Unter diesen Bedingungen ergibt die Berechnung des Atomgewichtes aus der Menge des verjagten Wassers und aus der Menge des erhaltenen Oxyds Ce_2O_3 genaue und identische Resultate. Das aus der Menge des Oxyds berechnete Atomgewicht ist indessen stets ein wenig höher als das aus dem Wasserverlust berechnete. Die letzten Spuren, der Säure lassen sich doch nur sehr schwer entfernen.

Die Verf. geben die Mittelwerte der Resultate von 3 Reihen von 10 Analysen an, mit drei verschiedenen Produkten unternommen:

1. mit Ce aus Monazit, gereinigt nach der geschilderten Methode;
2. mit Ce aus Monazit, bei einem industriellen Verfahren gewonnen und gleichzeitig mit Thorerde in Ammoniumkarbonat gelöst;
3. mit Ce aus Cerit.

Das Mittel der 3 Reihen war 92.7 (berechnet aus dem Wasserverlust), 92.88 (berechnet aus dem Oxyd des Hydrats) und 92.87 (berechnet aus Ce_2O_3 des wasserfreien Salzes). Es ergibt sich also, daß dem Ce ein Atomgewicht von nahezu 92.7 zukommt. In Anbetracht des indirekten Charakters der Methode kann diese Zahl nur mit einer Annäherung von 0.2—0.3% genau sein; sie ist der wahren Zahl aber viel näher, als irgend einer der bis jetzt angegebenen Werte.

E. Davidis.

Zur Darstellung des Mussivgoldes, von J. LUGURT. (*Z. angew. Chem.* [1897], 557—560).

Die bisher angegebenen Rezepte für die Darstellung des Mussivgoldes (SnS_2) schreiben meistens einen Zusatz von NH_4Cl vor, ohne daß die Rolle, die dieser Körper bei der Bildung des krystallisierten Zinnsulfids spielt, aufgeklärt wäre. Es wird nun nachgewiesen, daß das Mussivgold nur dann entsteht, wenn das Zinn in flüchtiger Form in das Reaktionsgemisch hineinkommt: in diesem Sinne eben wirkt der Salmiak, welcher auch durch HgCl_2 , Br, HCl etc. ersetzt werden kann. Eine Hauptbedingung für die gute Darstellung des Mussivgoldes ist vorsichtiges Erhitzen. Über die praktischen Vorschriften zur Darstellung dieses Körpers vergl. das Original.

Rosenheim.

Über die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze
von L. VANINO und F. TREUBERT. (*Ber. deutsch. Chem. Ges.* [1898] 31, 1118—1119.)

Aus Bleisalzlösungen wird durch einen genügenden Überschuss von alkalischer Zinnchlorürlösung alles Blei als Metall abgeschieden, wie quantitative Versuche beweisen.

Rosenheim.

Über die Wertigkeit der Ceritmetalle, von W. MUTHMANN. (Ber. deutsch. chem. Ges. [1898] 1829—1836.)

Aus seinen krystallographischen Untersuchungen über die Salze der Silicowolframsäure hatte WYRONBOFF den Schluss gezogen, daß die Ceritmetalle, Cer, Didym und Lanthan, nicht dreiwertig, sondern zweiwertig, wie Calcium, seien. Seine Schlüsse schienen durch das allgemeine chemische Verhalten der Körper bestätigt zu werden und die Annahme der Dreiwertigkeit basierte bis dahin nur auf der Bestimmung der spez. Wärme in Verbindung mit dem DULONG-PETIT'schen Gesetz. — Der Verf. weist nun an verschiedenen Beispielen nach, daß es nicht möglich ist, aus Isomorphieerscheinungen — besonders bei großem Säuremolekül — bindende Schlüsse über die analoge Zusammensetzung zweier Körper zu ziehen, weil man sonst zu den gewagtesten, mit allen anderen Erfahrungen in Widerspruch stehenden Resultaten kommen kann. Er hält also WYRONBOFF's Folgerungen für unzutreffend und versucht die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle zunächst durch Leitfähigkeitsbestimmungen an dem typischen Lanthan-Nitrat, -Chlorid und -Sulfat festzulegen. Der Wert $\mu_{1024} - \mu_{32}$, der nach OSTWALD's Regel $= C \cdot n_1 \cdot n_2$ ist ($C=9-11$) findet sich bei LaCl_3 und $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ zu resp. 26 und 28 in Übereinstimmung mit der Annahme der Dreiwertigkeit. Auch die Untersuchung des Sulfats führte zu dem gleichen Resultat. — Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cerchlorid in abs. Alkohol durch Siedepunktserhöhung ergab die Zahl 233, während sich für CeCl_3 berechnet 246.5. Die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle erscheint demnach bewiesen. *Rosenheim.*

Über Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser, von W. MUTHMANN und H. RÖLIG. Ber. deutsch. chem. Ges. [1898] 31, 1718—1731)

Das Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung enthielt neben Cer, Didym und Lanthan noch Yttererden und andere durch Oxalsäure nicht fällbare Metalloxyde. Durch Glühen wurden zunächst die Oxyde hergestellt, aus denen durch Salpetersäure alles bis auf die Hauptmenge des Cers gelöst wurde. Das in Lösung gegangene Cer wurde dann zum größten Teil als Cerammoniumnitrat entfernt, während die letzten Reste dieses Metalles nach einer von WINKLER vorgeschlagenen, etwas modifizierten Methode entfernt wurden, indem die Nitratlösung in Gegenwart von Permanganat mit ZnO behandelt wird, wodurch Cerdioxydhydrat vollständig gefällt wird. Nach Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff wurden die seltenen Erden nach der üblichen Methode wieder in Nitrate übergeführt und nunmehr alles Didym und Lanthan als Kaliumdoppelsulfat gefällt, worauf nach Überführung der letzteren in Nitrate die Trennung des Lanthans von den Didymerden durch Behandlung der konz. Nitratlösung mit Magnesia erfolgte, wobei in einer Operation alles Didym entfernt werden kann, während reines Lanthan in Lösung bleibt. Die Untersuchung über die Löslichkeit von Lanthan-, Didym-, Neodym- und Praseodymsulfat, auf die hier nur ganz kurz eingegangen werden kann, führte zu folgenden Resultaten. Vom Lanthan existiert außer dem wasserfreien Salz nur das Enneahydrat: $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$; ebenso beim Neodym nur das Oktohydrat, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, während beim Praseodym das Okto- und das Pentahydrat, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, bei verschiedenen Temperaturen gefaßt werden konnten. Die Umwandlungstemperatur der beiden letzteren liegt bei etwa 75° C. Die wasserfreien Sulfate sämtlicher Metalle zeigen, wie das bereits früher untersuchte

Cersulfat (vgl. *Z. anorg. Chem.* 16, 450) in Eiswasser eine außerordentlich starke, experimentell jedoch nicht mit Sicherheit bestimmbare Löslichkeit. Mit zunehmender Temperatur nimmt bei sämtlichen Sulfaten die Löslichkeit stark ab. Die Differenzen in der Löslichkeit der verschiedenen Elemente sind zum Teil sehr beträchtlich (weit größer als etwa bei Nickel und Kobalt), so daß z. B. durch 60 maliges Umkrystallisieren bei bestimmter Temperatur aus Didym ein fast reines Neodymsulfat (welches schwerer löslich ist, als das Praseodymsulfat) erhalten wurde.

Rosenheim.

Gruppe V.

Die Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässriger Lösung, von E. P. PERMAN. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 511—527.)

Vom Verf. wurde früher gezeigt, daß beim Durchleiten eines Luftstromes durch wässriges Ammoniak folgende Beziehung zwischen dem in Lösung bleibenden Ammoniak q und der Zeit des Durchleitens t besteht: $\log q = a + b t$, wo a und b Konstanten sind. Die Gleichung wird jetzt in der Weise verbessert, daß an Stelle von t das Volumen V der durchgeleiteten Luft eingeführt wird, wodurch sie die Form $\log p = a - b V$ annimmt. Die Zahl b giebt ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Ammoniak entweicht. Der Geltungsbereich der Formel ist nur ein beschränkter. Für konz. Lösungen ist sie nicht verwendbar, auch gilt sie nur zwischen 0° und 46° . Für die Änderung von b mit der Temperatur ließ sich folgende Gleichung ermitteln: $\log b = \alpha + \beta t$. Durch Kombination der beiden Gleichungen erhält man $\log q = a - V \cdot 10^{\alpha + \beta t}$, woraus sich nach Bestimmung von α und β die Ammoniakmenge, die zurückbleibt, nach dem Durchsaugen eines bestimmten Luftvolumens durch eine Ammoniaklösung von bekanntem Anfangsgehalt bei bestimmter Temperatur berechnen läßt.

Rosenheim.

Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, von BRERETON BAKER. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 422—426.)

Vor längerer Zeit hatte der Verf. nachgewiesen, daß Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, die durch Phosphorpentoxyd völlig getrocknet sind, sich nicht zu Ammonchlorid vereinigen und daß ganz trockenes Ammonchlorid beim Siedepunkt des Quecksilbers nicht dissoziiert. (Die Dampfdichte wurde nach dem VIKTOR MEYER'schen Verfahren bestimmt.) Diesen Angaben widersprach GUTMANN (*Annalen* 1898, 3, 299), welcher angab, daß die genannten Gase sich nicht über Phosphorpentoxyd trocknen lassen, weil sie sehr schnell absorbiert werden; ferner ist nach GUTMANN das Ammonchlorid in Dampfform stets dissoziiert, wie die Dampfdichtebestimmungen ergeben. In der vorliegenden Arbeit wiederholt nun der Verf. seine früheren Versuche und kommt wieder zu den bereits oben angegebenen Resultaten. Die abweichenden Versuchsergebnisse GUTMANN's erklärt er dadurch, daß das von diesem angewendete Phosphorpentoxyd Metaphosphorsäure enthielt, wodurch die von GUTMANN geschilderten Erscheinungen eintreten. Der Grund dafür, daß GUTMANN beim Ammonchlorid nur die halbe Dampfdichte fand, liegt nach dem Verf. darin, daß zum Auffangen der aus dem Dampfdichteapparat entweichenden Luft Wasser oder H_2SO_4 verwendet wurde, wodurch Feuchtigkeit in den Apparat eintrat. Neuerdings ist es dem Verf. auch gelungen, die Dampfdichte des trockenen Salmiaks nach dem DUMAS'schen Verfahren zu bestimmen. Die Er-

gebnisse sind in Übereinstimmung mit den früheren, wonach bei 300° keine Dissoziation stattfindet. *Rosenheim.*

Über die Explosionssicherheit der Transportgefäße für verflüssigtes Ammoniak, von A. LANGE. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 191—198.)

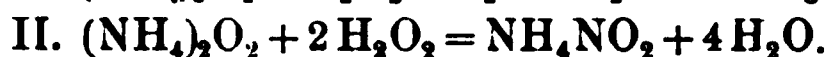
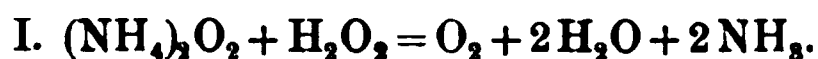
Die Arbeit enthält wichtige Angaben über die Dichtigkeit des flüssigen Ammoniaks. Für das Volumen dieses Körpers bei der Temperatur t gilt die Formel $V_t = 1 + 0.00205 t + 0.00001 t^2$, wenn $V_0 = 1$ gesetzt wird. Der Luftgehalt im technischen flüssigen Ammoniak übt keinen großen Einfluß auf die Explosionssicherheit der Bomben aus. Beim Erhitzen der Bomben steigt der Druck allmählich, bis die Bombe ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist; dann tritt raschere Drucksteigerung ein. Die nach den Transportbedingungen der deutschen Eisenbahnen gefüllten Bomben können bei geschlossenem Ventil unbedenklich bis 65° C. erhitzt werden. Zerspringen kann erst bei Temperaturen über 68° eintreten, wenn die Bomben selbst ganz einwandfrei sind. *Rosenheim.*

Die technische Darstellung des Ammonnitrats durch doppelte Umsetzung, von T. FAIRLEY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 211—213.)

Das Ammonnitrat, wie es für gewisse Explosivstoffe gebraucht wird, kann wegen seiner großen Löslichkeit nicht einfach durch doppelte Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammonsalzen gewonnen werden. Dagegen schien es möglich, durch Anwendung des Ammoniaksodaprozesses auf Natriumnitrat, wobei sich der der Gleichung $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 + \text{NaNO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ entsprechende Prozeß abspielt, eine reine Lösung von Ammonnitrat zu gewinnen. Die Versuche des Verf. zeigen nun, daß stets mindestens 30% Natriumnitrat unverändert zurückbleiben, daß man also auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangt. — Auf Grund der Löslichkeit des Ammonnitrats im Alkohol sind nun sehr verschiedenartige Vorschläge zur Reindarstellung dieses Salzes gemacht worden. Eine experimentelle Nachprüfung verschiedener Verfahren zeigte nun, daß auch das Natriumnitrat sich in Alkohol — sogar in absolutem — löst, besonders, wenn Ammonnitrat in Lösung ist, und daß also auch auf diesem Wege ein Produkt von der notwendigen Reinheit nicht zu erhalten ist. *Rosenheim.*

Ammoniumhyperoxyd, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 152—154.)

Zur Darstellung des bereits früher erhaltenen Ammoniumhyperoxyds (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3144) versetzen die Verf. jetzt ätherische H_2O_2 -Lösung auf einmal mit ätherischem Ammoniak. Das entstandene Produkt zeigt konstant die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt Zersetzung ein. In wässriger Lösung tritt nach folgenden Gleichungen Zersetzung ein:



In Alkohol ist der Körper löslich, nicht in Ligroin. Gegen Superoxyde verhält er sich wie H_2O_2 . Mit Überuransäure bildet er $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2$. *Rosenheim.*

Ammoniumhyperoxyd, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 446—449.)

Durch Anwendung einer gesättigten ätherischen Wasserstoffsuperoxydlösung ist es den Verf. jetzt gelungen, das wasserfreie Ammoniumhyperoxyd darzustellen. Der Körper krystallisiert regulär in Würfeln. Er zerfällt bei -40° in ammoniakfreier Atmosphäre in NH_3 und H_2O_2 , bei gewöhnlicher Temperatur

in $(\text{NH}_4)\text{OH}$ und O nach der Gleichung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)\text{OH} + \text{O}_2$. In wässriger Lösung soll folgendes Gleichgewicht bestehen:



In wässriger Lösung bildet sich Ammonnitrit, dessen Menge dem vorhandenen H_2O_2 proportional ist.

Rosenheim.

Die elektrische Leitfähigkeit der Salpetersäure, von V. H. VELEY und J. J. MANLEY (Auszug). (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 223—225.)

Die Leitfähigkeit von Salpetersäurelösungen mit einem Gehalt von 1.3—99.97% HNO_3 wurde nach der etwas modifizierten KOHLRAUSCH'schen, zum Teil auch nach der CAREY FOSTER'schen Methode bestimmt. Der spez. Widerstand nimmt bei einem Prozentgehalt von 1.3—30 HNO_3 ab, steigt dann langsam bis 76%, schneller bis 96.12%, wo das Maximum liegt, und fällt bei höheren Konzentrationen. Diese Thatsachen sind nicht ganz im Einklang mit der Dissoziationstheorie; ebenso die Beobachtung, daß von 96.12—99.97% der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ ist (bei niederen Konzentrationen ist er, wie bei allen Leitern zweiter Ordnung, positiv). Aus gewissen Knickpunkten in den Kurven der Diagramme, deren Abscissen der Prozentgehalt an HNO_3 , deren Ordinaten Leitfähigkeit oder Widerstand sind, wird auf die Existenz der Hydrate $\text{HNO}_3, 2\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ geschlossen. — Die Säure mit 99.97% HNO_3 , die also praktisch wasserfrei ist, greift reines Kupfer, Silber, Kadmium, Quecksilber und Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; Eisen und Zinn nicht einmal bei Siedehitze; auf Calciumkarbonat wirkt sie nicht ein; Schwefelblumen und Pyrit löst sie schnell und vollständig. Ihre Dichte ist bezogen auf Wasser von 4° C. bei 4° = 1.54212, bei 14.2° = 1.52234, bei 24.2° = 1.50394.

Rosenheim.

Einige Eigenschaften gewisser Metallphosphate, von R. M. CAVEN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 29—30.)

Die Phosphate von Aluminium, Chrom, Kupfer, Wismut und Blei wurden auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien untersucht. Die ersteren vier sind löslich in gelösten Salzen ihrer eigenen Basis. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist in Bleinitratlösung nicht löslich. Letzteres widersteht auch allein der Einwirkung von siedendem Wasser, während die anderen Phosphate durch dieses mehr oder weniger schnell hydrolysiert werden. Das gefällte Kupferphosphat geht bei der Hydrolyse in ein basisches Salz, $4\text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ über. Die Einwirkung von NH_4OH und KOH auf die genannten Körper wurde zum Teil quantitativ untersucht. Die sämtlichen Phosphate werden glatt durch KOH zersetzt.

Rosenheim.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid, von A. PARTHEIL und E. AMORT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 594—595.)

Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in wässrige oder alkoholische Quecksilberchloridlösung entsteht zunächst ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$, der beim weiteren Einleiten braun wird und dann nach ROSE die Formel AsHg_3Cl_2 hat. Der Verf. betrachtet diese beiden Körper als Derivate von AsH_3 , nämlich $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ und $\text{As}(\text{HgCl})_3$. Das erste Zwischenprodukt AsH_2HgCl wurde nicht erhalten. Dagegen geht der braune Körper bei weiterer Einwirkung von AsH_3 in die schwarze, unlösliche Verbindung As_2Hg_3 über nach der Totalgleichung $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{As}_2\text{Hg}_3 + 6\text{HCl}$.

Rosenheim.

Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, von A. PARTHEIL und E. AMORT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 596—598.)

Erhitzt man das nach dem vorstehenden Referat erhaltene Quecksilberarsenid mit Jodalkyl im Rohre auf 180°, so entsteht als Hauptprodukt Hexaalkyldiarsoniumjodid-Quecksilberjodid: $R_6'As_2J_2 + 2HgJ_2$ (R' = einwertiger Alkylrest), welches durch Silberchlorid in das Alkylarsoniumjodid-Quecksilberchloriddoppelsalz übergeht. Silberoxyd scheidet aus dem Doppeljodid die freie Base ab, die noch nicht rein erhalten wurde. Es wurden dargestellt die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butyljodidverbindungen. *Rosenheim.*

Über Wismutoxydul, von L. VANINO und F. TREUBERT (1. Mitteilung). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1113—1118.)

Beim trockenen Erhitzen von metallischem Wismut auf bestimmte Temperaturen sollte nach einer älteren Litteraturangabe Wismutoxydul entstehen. Die Prüfung ergab nun, daß unter allen Umständen zunächst nur ein Gemisch von Oxyd und Metall entsteht, welches durch Salzsäure zu trennen ist. Beim weiteren Erhitzen bildet sich dann reines Oxyd; das Auftreten von Oxydul konnte nicht beobachtet werden. — Auf nassem Wege sollte das Wismutoxydul durch Einwirkung einer alkalischen Zinnchlorürlösung auf eine Wismutlösung entstehen. Eine quantitative Prüfung ergab nun, daß unter gewissen Versuchsbedingungen der entstehende schwarze Niederschlag, nachdem er von Zinn befreit ist, genau dem Gewichte des angewandten Metalls entspricht, es entsteht also nicht Oxydul, sondern metallisches Wismut, und die Reduktion mit Zinnchlorür verläuft demnach wie die Reduktion mit unterphosphoriger Säure, hydroschwefliger Säure u. s. w. Es ist daher anzunehmen, daß die früher untersuchten Niederschläge ein Gemisch von Metall und Metahydrat sind.

Die in der Litteratur für die Existenz des Oxyduls vorgebrachten Argumente halten die Verf. nicht für stichhaltig; sie weisen nach, daß die verschiedenen Reaktionen auch alle aus der Annahme eines Gemisches von Metall und Oxyd erklärlich sind. *Rosenheim.*

VI. Gruppe.

Über Aktivierung des Sauerstoffs, von C. ENGLER und J. WEISSBERG.
II. Mitteilung. Der aktive Sauerstoff des Terpentinöls. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 3046—3055.)

Bekanntlich nimmt Terpentinöl an der Luft Sauerstoff auf und erhält dadurch die Eigenschaft, stark oxydierend zu wirken. Man spricht dabei von einer Aktivierung des Sauerstoffs. Über die Form, in der der Sauerstoff im Terpentinöl enthalten ist, existieren sehr verschiedene Ansichten. Die Verf. sind nun der Meinung — in Übereinstimmung mit ihren früher entwickelten Anschauungen über die Aktivierung des Sauerstoffs — daß vom Terpentinöl, wie auch sonst, ein Molekül O_2 aufgenommen wird, daß sich also ein Superoxyd bildet, dem stark oxydierende Eigenschaften zukommen. Daß der aktive Sauerstoff weder als Ozon noch als atomistischer Sauerstoff im Terpentinöl enthalten ist, geht daraus hervor, daß das aktivierte Öl seine Eigenschaft im Dunkeln jahrelang behält, was sich bei Ozongegenwart nicht annehmen ließe, daß ferner beim Durchleiten indifferenten Gase kein Sauerstoff entweicht, daß Titan- resp. Vanadinsäurelösung gelb, resp. braun gefärbt werden (die Reaktion tritt durch Ozon nicht ein), und daß verschiedene Substanzen, die denselben

atomistischen Sauerstoff enthalten, verschiedenartige Oxydationsfähigkeit zeigen. Auch H_2O_2 enthält der aktivierte Sauerstoff nicht, da die bekannte Reaktion mit Chromsäure und Äther ausbleibt. Durch Versuche wurde nun festgestellt, daß zur Aktivierung Feuchtigkeit nicht erforderlich ist. Weiterhin wurden nun Versuche über die Sauerstoffaufnahme des Terpentinöls gemacht, und zwar wurde für Temperaturen von $0-100^\circ$ bestimmt:

1. die Menge des aufgenommenen aktiven Sauerstoffs (ausgedrückt durch die zur Titration verbrauchte Anzahl von ccm Jodlösung;
2. die zur Entfärbung einer bestimmten Menge von Indigolösung erforderliche Zeit;
3. die Menge des aufgenommenen Gesamtsauerstoffs.
4. die Menge des von reinem Pinen absorbierten Gesamtsauerstoffs.

Es ergab sich, daß bei 100° die Aktivierung am raschesten erfolgt, dann bei steigender Temperatur aber wieder abnimmt, ferner, daß die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs bis 160° zunimmt, zuletzt sehr stark; und es ergibt sich hieraus, daß bis 100° die Neuproduktion an aktivem Sauerstoff die zur Autoxydation notwendige Menge übersteigt, daß dagegen bei höherer Temperatur die letztere größer ist. Der aufgenommene Sauerstoff wird vollständig zur Antoxydation verwendet und nicht wieder abgeben. Die Gesamtreaktion verläuft nach folgendem Schema (wenn Terpentinöl mit A bezeichnet wird): $\text{A} + \text{O}_2 = \text{AO}_2$, $-\text{AO}_2 + \text{A} = 2\text{AO}$. Ist der oxydable Körper B vorhanden, so tritt folgender Reaktionsverlauf ein: $\text{A} + \text{O}_2 = \text{AO}_2$; $\text{AO}_2 + \text{B} = \text{AO} + \text{BO}$. Mit Wasser dagegen, welches direkt nicht oxydiert werden kann, bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, wie dies auch für zahlreiche andere organische Superoxyde nachgewiesen ist, indem wahrscheinlich ein Superoxydhydrat gebildet wird, welches dann später H_2O_2 abgibt. Über die Konstitution des aus dem Terpentinöl durch Sauerstoff gebildeten Körpers lassen sich bestimmte Angaben nicht machen.

Rosenheim.

Über Aktivierung des Sauerstoffs, von C. ENGLER und J. WEISSBERG.

III. Mitteilung: Die Vorgänge bei der Oxydation und der aktivierenden Wirkung des Triäthylphosphins. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 3055—3059.)

Bereits früher war die Aktivierung des Sauerstoffs durch Triäthylphosphin studiert worden, doch gelang es nicht, das vermutlich zuerst gebildete Superoxyd zu isolieren. Diese letztere Thatsache erklären die Verf. nun dadurch, daß das Triäthylphosphin ebenso schnell oxydiert wird, wie die Sauerstoffaufnahme erfolgt, selbst wenn man unter starker Kühlung arbeitet. Superoxydreaktion tritt erst ein, wenn die Oxydation fast vollendet ist. Die Untersuchung des Endproduktes der Oxydation zeigte, daß jedenfalls mehr als 1 Atom O aufgenommen ist. Es bildet sich ein Gemisch eines flüssigen Produktes mit Krystallen; letztere sind $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ersteres ist ein Gemisch von Diäthylphosphinsäuremonoäthylester und Äthylphosphinsäurediäthylester, vielleicht mit Triäthylphosphat. Die Gegenwart der Ester ließ sich aus der Analyse und durch Verseifung feststellen. Der Vorgang der Autoxydation spielt sich wahr-

scheinlich also so ab, daß sich zunächst ein Superoxyd bildet, $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, welches sich entweder zu Äthylester umlagert oder mit weiteren Triäthyl-

phosphin unter Bildung von Estern reagiert. Wenn sich stets eine Aufnahme von O unter einem Molekulargewicht zeigte, so rührt das daher, daß vor Beginn des Versuches bereits eine gewisse Menge des Triäthylphosphins oxydiert ist.
Rosenheim.

Über die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff in Platinschwarz,
von LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 62, 50—52.)

Zur Bestimmung der bei der Occlusion von Wasserstoff in Platinschwarz entwickelten Wärmemenge wurde das Platin zunächst mit Wasserstoff beladen, sodann der letztere bei 184° C. mit einer Luftpumpe nach Möglichkeit entfernt und schließlich im Eiskalorimeter die bei der Wiederaufnahme des Wasserstoffs stattfindende Wärmetönung gemessen. Für die Absorption von 1 g. H. entwickeln sich 68.8 Cal.

Die Bestimmung der Wärmetönung für die Occlusion von Sauerstoff in Platinschwarz macht experimentell große Schwierigkeiten, weil es nicht gelingt, ein reines, absorptionsfähiges Produkt herzustellen.

Die auf einigen Umwegen für die Absorption von 16 g O gefundene Zahl ist + 176 Cal., fast übereinstimmend mit der von THOMSEN für die Bildung von $\text{Pt}(\text{OH})_2$ (= 179 Cal.) gefundenen. Die Verf. schließen aus dieser Übereinstimmung auf die Möglichkeit einer Identität der beiden Prozesse, indem das in vacuo getrocknete Platinschwarz stets noch die nötige Wassermenge enthält.
Rosenheim.

Die Occlusion von Wasserstoff aus Sauerstoff in Palladium, von LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 290—293.)

Das Verhalten von Palladiumschwarz, -schwamm und -folie gegen Wasserstoff und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen war zunächst Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. — Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von 1 g H ist + 43.7 Cal. bei der Absorption von 1 g O = + 11.2 Cal. — Palladium nimmt in Form von Mohr, Schwamm, Folie, Draht oder in kompakter Form auf elektrolytischem Wege ebenso wie aus einer Wasserstoffatmosphäre stets dieselbe Menge H auf, und zwar auf 1 Pd ca. 1.37—1.47 Atome.
Rosenheim.

Über die Refraktion von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 225—232.)

Die zur Messung der Refraktion verwendete Methode war die von RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* 59, 203) beschriebene, welche keine absoluten, sondern nur relative Werte für die verschiedenen Substanzen giebt. Als Einheit wurde Luft gewählt, doch sind die Verhältnisse der Refraktionsäquivalente fast sämtlicher Gase direkt experimentell ermittelt. Ist das Brechungsvermögen der Luft = 1, so ist dieselbe GröÙe für Wasserstoff = 0.4783, für Sauerstoff = 0.9243, für Stickstoff = 1.0163, für Argon = 0.9596. — Das interessante Ergebnis der vorliegenden Untersuchung besteht in dem Nachweis: daß es nicht möglich ist, die Refraktion eines Gasgemisches aus den Refraktionen seiner Bestandteile additiv genau zu berechnen.
Rosenheim.

Beobachtungen über den Einfluß der stillen Entladung auf atmosphärische Luft, von WILLIAM ASHWELL SHENSTONE und WILLIAM T. EVANS. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 246—254.)

Der Zweck der Untersuchung war, festzustellen, bis zu welchem Grade sich die atmosphärische Luft im trockenen und im feuchten Zustande durch die stille Entladung ozonisieren läßt und in welcher Weise die schon früher beobachtete Bildung von Oxyden des Stickstoffs stattfindet. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche, die alle bei 0° ausgeführt wurden, sind:

Der Sauerstoff atmosphärischer Luft läßt sich unter besonders günstigen Umständen bis zu einem Betrage von 98% in Ozon überführen; Feuchtigkeit wirkt günstig ein. Wenn die Ozonisation nicht zu weit fortgesetzt wird, findet keine Bildung von N_2O_4 statt. Das letztere tritt beim fortgesetzten Durchgang der Entladung plötzlich auf, wobei dann das Ozon schnell verschwindet und hierdurch dann auch umgekehrt wieder das Stickstoffdioxyd zerstört wird. Wasserdampf verzögert das Auftreten von Stickstoffdioxyd. In Gegenwart einer Spur des letzteren ist es unmöglich, Sauerstoff durch die stille Entladung in Ozon überzuführen. Dagegen zerstören sich Ozon und N_2O_4 bei 0° im feuchten Zustande nicht, wenn keine elektrische Entladung stattfindet. *Rosenheim.*

Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1968—1969.)

Die üblichen Versuche mit Kohlendioxyd und Quecksilber bei niederen Temperaturen gelingen unter Anwendung von flüssiger Luft sehr leicht. Alkohol erstarrt krystallinisch. Beim Kondensieren von ozonisierter Luft erhält man nebeneinander die farblose, flüssige Luft, den hellblauen Sauerstoff und das dunkelblaue, ölige Ozon. Acetylen erstarrt krystallinisch. Das Ausbleiben der Reaktion zwischen Kalium und rauchender Salzsäure bei tiefen Temperaturen läßt sich sehr leicht demonstrieren. *Rosenheim.*

Die Kondensation von Wasserstoff in Gegenwart von staubfreier Luft und anderer Gase, von C. T. R. WILSON. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 240—242.)

Vergrößert man plötzlich das Volumen wasserdampfgesättigter, aber völlig staubfreier Gase, wie Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Kohlensäure, so tritt infolge der durch die plötzliche Abkühlung hervorgerufenen Übersättigung eine Kondensation ein, und zwar ist dieselbe „regenförmig“, wenn das Verhältnis Endvolumen: Anfangsvolumen größer als 1.252 ist; ist es größer als 1.37—1.38, so erfolgt eine „wolkenähnliche“ Kondensation. Wasserstoff zeigt nur diese letztere. — Es wurde auch der Einfluß der Röntgenstrahlen auf diese Kondensation studiert. *Rosenheim.*

Spezifische Leitfähigkeit und Gefrierpunkte der Lösungen von Wasser in Ameisensäure, von VLADIMIR NOVÁK. (*Phil. Mag.* [1897] S. V 44, 9--20.)

Die von WHETHAM begonnene Untersuchung über die Leitfähigkeit und die Gefrierpunkte von Mischungen reiner Ameisensäure mit wenig Wasser wird eingehend fortgesetzt. Das außerordentlich reichhaltige, in Tabellen und Diagrammen zusammengestellte Zahlenmaterial führt zu folgenden Resultaten: Die Leitfähigkeit der Ameisensäure nimmt bei Zusatz von Wasser zu, und zwar proportional der Wassermenge (jedoch nur von 1—6% H_2O). Ebenso herrscht Proportionalität zwischen Gefrierpunkt und Leitfähigkeit und Gefrier-

kt und prozentischer Konzentration. Zwischen Gefrierpunkt, Wassergehalt und spez. Leitfähigkeit lassen sich also einfache Gleichungen aufstellen, welche tatten, eine dieser Größen aus den zwei anderen in einfacher Weise zu be- hnen.

Rosenheim.

tiz über Ozon-Generatoren, von EDWARD BEANES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 395.)

Bei der Erzeugung von Ozon dürfen keine Elektroden mit Spitzen ver- ndet werden, da sonst leicht Funkenbildung und somit Zerstörung des bereits ildeten Ozons eintritt. Selbst Staub oder Schmutz kann leicht Funkenbildung anlassen. Die verwendete Luft muß daher durch Baumwolle filtriert werden.

Rosenheim.

er das Ozon, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2508—2513.)

Um eine exakte Dichtigkeitsbestimmung des Ozons durchführen zu können, lte ein an Ozon möglichst reiches Sauerstoffgas angewendet werden. Zur rstellung dieses Gemisches wurde ozonisierter Sauerstoff durch flüssige Luft ndensiert, sodann der Sauerstoff durch Temperaturerhöhung abdestilliert und aser Prozeß mehrfach wiederholt, bis eine genügende Menge einer tiefblau- warzen, sehr ozonreichen Flüssigkeit vorhanden war. Die Dichtigkeitsbe- mmung geschah im SCHILLING'schen Apparat nach der BUNSEN'schen Methode r Ausströmungsgeschwindigkeit. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser, in dem on sich fast garnicht löst. Der Prozentgehalt des Gasgemisches wurde ch Titration des durch dasselbe ausgeschiedene Jod gefunden. Als Dichte s Ozons ergab sich $D=1.456$, während die Theorie 1.5 verlangt. Bei einem rsuche, die Siedetemperatur des Ozons zu bestimmen (mittels eines Thermo- mentes Eisenkonstantan) stieg die Temperatur, ohne daß Sieden eintrat, bis 5° , dann erfolgte heftige Explosion.

Rosenheim.

er Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2830—2831.)

Bei der Berechnung der Versuche über Dichtigkeit des Ozons (*Ber. deutsch. m. Ges.* 29, 1550) hatte der Verf. den prinzipiellen Fehler begangen, das olekulargewicht ohne weiteres = 48 zu setzen. Das erhaltene Resultat ist olgedessen aus einem Zirkelschluß entstanden und daher nicht einwandfrei. eser Fehler läßt sich vermeiden; denn es lassen sich aus den Beobachtungs- ten die folgenden zwei Gleichungen ableiten:

$$x = \frac{d-1}{D-1} \cdot 100 \text{ und } i : \frac{vx}{100} D \cdot 0.001429 = 25.3,06 : D \cdot 1.1056.28,9, \text{ in denen}$$

x = Volumenprozentgehalt des Ozons in dem untersuchten Gasgemisch,

D = Dichte des Ozons bezogen auf O,

d = beobachtete Dichte des Ozongemisches = 1.3698,

v = das zur Titration benutzte Gasvolumen (bei 0° und 760 mm),

i = die bei der Titration gefundene Jodmenge bedeutet.

0.001429 = spez. Gew. des Sauerstoffs, bezogen auf Wasser = 1,

253.06 = Molekulargew. des Jods,

1.1056 = spez. Gew. des Sauerstoffs, bezogen auf Luft = 1.

$28.9 = \frac{2}{0.0692}$ ist die Zahl, mit der die auf Luft bezogenen Dichtigkeiten

multipliziert werden müssen, um das Molekulargewicht zu geben, führt man die Rechnungen aus, so ergibt sich $D=1.469$. *Rosenheim.*

Die Wiedergewinnung des Schwefes aus Schwefelwasserstoff, von F. J. R. CABULLA. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 980—981.)

Bei der technischen Darstellung des Ammonsulfats aus Gaswasser entsteht Schwefelwasserstoff. Um aus letzterem den Schwefel zu regenerieren, schlägt der Verf. vor, die Reaktion, $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$, zu benutzen. *Rosenheim.*
Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1880—1884.)

Leitet man in rauchende Schwefelsäure unter starker Kühlung Acetylen, so erhitzt sich die Masse und man erhält nach Zusatz von BaCO_3 und Ba(OH)_2 nach Einleiten von Kohlensäure durch Extraktion mit Wasser das Bariumsalz der Methandisulfonsäure $\text{CH}_3(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches in mikroskopischen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Beim Umsetzen mit K_2SO_4 , resp. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurden die entsprechenden K- resp. NH_4 -Salze in schönen, großen, leicht löslichen, wasserfreien Krystallen erhalten. Ebenso konnte die freie Säure isoliert werden. Bei der krystallographischen Untersuchung ergab sich die Isomorphie zwischen K- und NH_4 -Salz, sowie ferner die interessante Thatsache, daß die Salze der Methandisulfonsäure mit den Salzen der Imidodisulfonsäure völlig isomorph sind. *Rosenheim.*

Die Dämpfe von erhitzter Schwefelsäure, von HERBERT N. MORRIS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1898] 17, 435—436.)

Konzentriert man Schwefelsäure in einer Retorte unter Luftabschluß, so entstehen keine Dämpfe, läßt man jedoch einen schnellen Strom trockener oder feuchter Luft, oder CO_2 auf die Schwefelsäure treffen, so bilden sich dicke, weiße Dämpfe, welche sich weder durch Wasser, noch durch die sonstigen üblichen Absorptionsmittel absorbieren lassen. In einem großem Raume sich selbst überlassen, kondensieren sie sich vollständig. — Über die spezielle Natur der Dämpfe läßt sich mit Sicherheit noch nichts Bestimmtes aussagen.

Rosenheim.

Die Darstellung und die industrielle Anwendung der Persulfate, von HUGH MARSHALL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 396—399.)

Der Verf. giebt eine vollständige, übersichtliche Zusammenstellung der von ihm selbst, von BERTHELOT, RICHARZ (*Ann. der Phys. u. Chem.* 24, 1885) ELBS und SCHÖNHERR (*Zeitschr. f. Elektrochemie* 1895/96), sowie von LÖWENBERG über Persulfate ausgeführten Arbeiten. Experimentell Neues wird nicht gebracht. Über die technische Anwendung der Persulfate läßt sich bisher mit Bestimmtheit nichts aussagen. Sie wurden als Bleichmittel, Desinfiziens, u. s. w. vorgeschlagen, überhaupt überall da, wo es sich um Erzielung einer starken Oxydationswirkung handelt, doch sind große, praktische Erfolge bisher nicht bekannt geworden. *Rosenheim.*

Über alkylschwefligsaure Salze, von ARTHUR ROSENHEIM u. OTTO LIEBKNECHT. (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* [1898] 31, 405—414.)

Durch die Einwirkung von Jodalkyl auf schwefligsaures Alkali resp. Silber entstehen nach STRECKER die unsymmetrisch konstituierten alkylsulfonsauren Salze resp. Alkylsulfonsäurealkylester $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{OR}^1 \end{smallmatrix}$ (R = Alkylrest, R^1 = Alkali oder

Alkylrest). Die diesen isomeren symmetrischen Körper entstehen nach WARLITZ aus Thionylchlorid resp. Chlorschwefel und Alkohol, indem sich zunächst der symmetrische Diäthylester der schwefligen Säure und durch Verseifung aus diesem die alkylschwefligsauren Salze $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OAlk.} \end{smallmatrix}$ bilden. Die STRECKER'sche Reaktion hatte nun zu dem Schlusse geführt, daß die anorganischen Sulfiten unsymmetrisch konstituiert sind, eine Thatsache, die durch zahlreiche andere Untersuchungen bestätigt wurde. Hierdurch wird man auf den Widerspruch geführt, daß die alkylschwefligsauren Salze, die sich den anorganischen Sulfiten in allen ihren Reaktionen eng anschließen, in der Konstitution von ihnen abweichen sollen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden zunächst die Angaben von WARLITZ revidiert und dabei gefunden, daß sich allerdings aus Schwefelchlorür und Alkohol das Diäthylsulfit bildet, daß dieses sich aber nur sehr schwierig verseifen läßt und als Verseifungsprodukt nicht alkylschwefligsaures, sondern alkylsulfonsaures Salz bildet. Es ist somit ein Übergang des vierwertigen Schwefels in den sechswertigen bewerkstelligt, was bisher nicht beobachtet war und dadurch ist bewiesen, daß aus der STRECKER'schen Reaktion ein Schluß auf die Konstitution der Sulfiten nicht möglich ist. Das Diäthylsulfit fassen die Verf. wegen seiner schwierigen Verseifbarkeit nicht als Derivat der schwefligen Säure auf.

Um die wahren, also bisher noch nicht dargestellten alkylschwefligsauren Salze zu erhalten, arbeiteten die Verf. nach dem bereits von SZARVASY beim Magnesium vorgeschlagenen Verfahren, indem sie in Alkalialkoholat die berechneten Mengen SO_2 einleiteten. Es krystallisierten dann in glänzenden Blättchen Körper aus, von denen das Natriumsalz bei Methyl- und Äthylalkohol sich analytisch als $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$, resp. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ bestimmen liefs. Die Kalisalze haben die entsprechende Zusammensetzung. Die Reaktionen dieser Körper sind völlig identisch mit den Reaktionen der anorganischen Sulfiten, und auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen u. s. w. liefs sich nachweisen, daß die beiden Körpergruppen analog konstituiert sein müssen und zwar leiten sich beide von der unsymmetrischen schwefligen Säure ab. Da nun andererseits bestimmt nachgewiesen ist, daß die alkylsulfonsauren Salze sich gleichfalls von der unsymmetrischen schwefligen Säure ableiten, so liegt hier eine Isomerie vor, die sich auf Grund der Valenzlehre nur so erklären läßt, daß

die alkylsulfonsäuren Salze die Formel $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$ haben, während die alkylschwefligsauren Salze $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ konstituiert sind ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{M} = \text{Metall}$). Diese

Formeln erklären in hinreichender Weise die verschiedenen Reaktionen der beiden Körpergruppen, allerdings nur dann, wenn man annimmt, daß sehr leicht eine Umlagerung der alkylschwefligsauren Salze in alkylsulfonsaure Salze annimmt. Diese Umlagerung tritt sicher ein unter der Einwirkung von Jodäthyl, denn als im Rohr äthylschwefligsaures Natrium und Jodäthyl 3 Stunden auf 150° erhitzt wurden, erhielt man das bereits durch STRECKER bekannte Doppelsalz aus 4 Mol. Äthylsulfonat und 1 Mol. Jodalkali. Eine Umlagerung im entgegengesetzten Sinne dagegen konnte nicht bewerkstelligt werden.

Die Frage nach dem Übergang der Sulfiten in Sulfonate, sowie nach der Bildung des Äthylsulfonates aus Diäthylsulfit lassen die Verf. offen. *Rosenheim.*



Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandteil enthalten, von ANDRÉ DUBOIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1977 bis 1979.)

Experimente über die Darstellung des Saphirs hatten die Vermutung nahe gelegt, daß die Farbe desselben von Chromoxyd herrührte, eventuell von einer niederen Oxydationsstufe des Chroms. Der Verf. schließt daraus, daß es dann auch möglich sein sollte, durch Chrom blaugefärbte Gläser zu erzielen. Dahingehende Versuche ergaben, daß Al_2O_3 mit Chromoxyd und Reduktionsmitteln erhitzt, stets rote, keine blauen Färbungen ergaben. Dagegen gelang es bei Glassätzen, die SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 und K_2CrO_4 enthielten, blaue Farbtöne beim Schmelzen zu erzielen, die besonders prächtig dann waren, wenn Ca partiell oder ganz durch Ba ersetzt wurde. Nach teilweisem Ersatz der SiO_2 durch B_2O_3 kann man gleichfalls sehr schön blaue Gläser erhalten. In gemeinen Gläsern wurden durch Chrom nur Andeutungen von Blaufärbungen erhalten. — Als Reduktionsmittel wurden u. a. auch Aluminium und Calciumcarbid benutzt, von denen ersteres gar keine, letzteres mangelhafte Resultate gab.

Rosenheim.

Zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns, von W. MUTHMANN und W. NAGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2009 bis 2014.)

BLOMSTRAND erhielt beim Erhitzen von Molybdäntrichlorid resp. Molybdäntribromid im Kohlensäurestrom neben den Tetrahalogenverbindungen noch Körper, bei denen auf 1 Atom Mo 2 Atome Halogen kommen. Nach ihrem chemischen Verhalten erteilte BLOMSTRAND ihnen die Formel $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Cl}_2$ resp. $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{Br}_2$, weil beim Lösen in Alkalien ein Hydroxyd $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ entsteht, dessen Radikal auch bei weiterer Behandlung intakt bleibt. LIECHT und KEMPE dagegen schreiben dem Körper die Formel MoCl_2 zu, die auch in die Lehrbücher übergegangen ist. Die Verf. stellten nun zunächst die betreffenden Körper nach BLOMSTRAND dar, wobei sehr schlechte Ausbeuten erhalten wurden, und bestimmten dann zunächst das Molekulargewicht nach der Siedemethode in absolutem Alkohol; gefunden wurde 526 resp. 513, während sich für das trimolekulare Mo_3Cl_6 berechnet 501. Bei der Elektrolyse in 96%igem Alkohol scheidet sich an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ ab, welches also als Kation wirkt. Dagegen zeigen diese Hydroxyde auch saure Eigenschaften, indem sie sich in Alkalien lösen; doch ließen sich Verbindungen im festen Zustande nicht isolieren, während bei der Elektrolyse der alkalischen Lösung das Hydroxyd $\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2$ an der Anode ausfällt. Aus den alkalischen Lösungen scheidet je nach der Temperatur sofort oder nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag unter Entwicklung von Wasserstoff aus, dessen Zusammensetzung ist $\text{Mo}(\text{OH})_3$. Es existiert demnach kein der Oxydationsstufe Mo_3Cl_6 entsprechendes Oxyd und die Einwirkung von Alkalien auf die Halogenmolybdänhydroxyde erfolgt nach der Gleichung



Die Konstitution der Verbindung Mo_3Cl_6 läßt sich etwa darstellen durch



Rosenheim.

Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff und Darstellung von Molybdän, von M. GUICHARD. (Bull. Soc. Chim. Paris [8] 17, 902—906.)

Mit Chromsäure gewaschener und durch Kalilauge getrockneter Wasserstoff wurde durch ein mit Kupferspiralen gefülltes und auf eine Länge von 70 cm erhitztes Kupferrohr geleitet, wieder getrocknet und durch ein U-Rohr weiter geführt, welches in einem Zinnbade auf bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. In diesem befand sich das zu reduzierende Oxyd. Bei anderen Versuchen, welche eine höhere Temperatur als 500° erforderten, befand sich das Oxyd in einem Schiffchen in einer langen Glasröhre, welche auf Asbest in einem Eisenrohr ruhte und in einem Verbrennungsofen erhitzt werden konnte. GUICHARD beschreibt eingehend seine im Original näher nachzulesenden Versuche, aus denen sich ergibt, daß unterhalb 470° , bei Temperaturen zwischen 300° — 470° , Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff zu MoO_2 reduziert wird, ohne daß die Oxyde Mo_2O_5 und Mo_2O_{12} entstehen. Arbeitet man bei höherer Temperatur, also über 500° , so entsteht metallisches Molybdän, nicht aber das Sesquioxyd Mo_2O_3 . Man kann kleine Mengen reinen Molybdäns so bei 600° während einiger Stunden darstellen.

Nach seinen Versuchen hält Verf. nur MoO_3 und MoO_2 für die wasserfreien Oxyde des Molybdäns, die Oxyde Mo_2O_5 , Mo_2O_3 , Mo_2O_{12} , Mo_2O_3 dagegen für nicht bisher bestätigte Verbindungen, über deren Aufklärung er weiter arbeiten will.

E. Davidis.

Über Ozomolybdate (Permolybdate), von W. MUTHMANN und H. NAGEL. (Ber. deutsch. chem. Ges. [1898] 31, 1836—1844.)

In *Z. anorg. Chem.* 17, 73 hatten die Verf. vor einiger Zeit einige Mitteilungen über Permolybdate gebracht, in denen die Ansicht ausgesprochen war, daß in diesen Körpern Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds vorlägen, daß also im Molekül ein oder mehrere zweiwertige Sauerstoffatome durch ein zweiwertiges Doppelatom ersetzt werden könnte. Es waren damals dargestellt worden: 1. $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ Kaliumozotrimolybdat, 2. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{31} + 12\text{H}_2\text{O}$ Ammoniumheptozoheptamolybdat, 3. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{26} + 6\text{H}_2\text{O}$ Ammoniumdizoheptamolybdat. In der vorliegenden Arbeit werden nun die älteren Untersuchungen vervollständigt.

Ozomolybdänsäure, $\text{H}_2\text{MoO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Aus 25%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und Molybdänsäure entsteht eine gelbrote Lösung, aus der sich im Vakuum ein orangerotes, amorphes Pulver abscheidet, das nach dem Trocknen die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{MoO}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ besitzt; es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und verhält sich zum Teil wie Überschwefelsäure.

Rubidiumozomolybdate. Für die Darstellung dieser Körper war zunächst die Herstellung von Rubidiummolybdaten erforderlich. Es wurden zu diesem Zwecke 1 Mol. Rb_2CO_3 mit 3 Mol. MoO_3 geschmolzen und die krystallinische Schmelze mit Wasser ausgekocht, wobei Trimolybdat $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ zurückblieb, während aus der Lösung das bisher unbekannte $\text{Rb}_3\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisierte; beim Kochen der Schmelze mit sehr viel Wasser und langsamen Abkühlen schied sich $\text{Rb}_6\text{Mo}_7\text{O}_{34} + 4\text{H}_2\text{O}$ ab.

Beim Lösen von $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich nach einigem Stehen ein gelbrotes amorphes Produkt von der Zusammensetzung a) $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ aus, und aus der Mutterlauge bildet sich in

citronengelben Krystallnadeln b) $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus der Lösung von $\text{Rb}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich zunächst b) ab, während später in schön monoklinen Krystallen ein Körper c) $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisiert. Ferner wurden durch Auflösen von Rubidiumtrimolybdat in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd einmal ein Salz d) $\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in kleinen, hell citronengelben Kryställchen erhalten.

Cäsiummolybdate. Zur Herstellung von Cäsiummolybdat wurde 1 Mol. Cs_2CO_3 mit 3 Mol. MoO_3 geschmolzen; beim Auskochen resultierte $\text{Cs}_7\text{Mo}_4\text{O}_{18}$ und beim Eindampfen der Lösung dasselbe Salz mit 2 Mol Wasser.

Nach dem Lösen des Cäsiumtetramolybdates in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd fiel zunächst ein amorpher Körper $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus, während sich aus der Mutterlauge später stark doppeltbrechende gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausschieden.

Diese Untersuchungen bestätigen die oben ausgesprochene Ansicht der Verf., daß die von PÉCHARD eingeführte einheitliche Übermolybdänsäure nicht existiert.

Die von MELIKOFF und PISSARJEWSKY beschriebenen Verbindungen vom Typus $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und ähnliche konnten die Verf. nicht erhalten.

Rosenheim.

Permolybdate, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2448—2451.)

W. MUTHMANN und H. NAGEL hatten (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1836) mitgeteilt, daß das nach der Methode der Verf. dargestellte „Kaliumhyperoxydpermolybdat“ hygroskopisch sei. Dem gegenüber behaupten die Verf., daß das richtig dargestellte Salz nicht hygroskopisch sei. Neue Versuche unter abgeänderten Bedingungen gaben immer denselben Körper, so daß sie die Vermutung der genannten Bearbeiter MUTHMANN und NAGEL, es liege kein chemisches Individuum vor, nicht teilen können, vielmehr das Kaliumhyperoxydpermolybdat

$\left. \begin{matrix} \text{K}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{MoO}_4$ als eine wohlcharakterisierte Verbindung ansprechen. Die Verf. verteidigen ihre Ansicht, daß salzartige Verbindungen von Metallhyperoxyden mit höheren Sauerstoffsäuren existieren.

Rosenheim.

Die Salze der Überwolframsäure und Übermolybdänsäure, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 632—636.)

Nach den bei der Überuransäure gemachten Erfahrungen hielten die Verf. es für wahrscheinlich, daß auch die übrigen „Übersäuren“ mit Hyperoxyden Salze bilden würden. Zur Darstellung dieser Körper (bei Molybdän und Wolfram) gingen sie von den Hyperwolframaten und Hypermolybdaten (nach PÉCHARD) aus; sie setzten zu der stark abgekühlten Lösung derselben bestimmte Mengen der Base und von Wasserstoffsuperoxyd und bekamen dann bei 12° durch Alkohol Niederschläge, die die gesuchten Verbindungen darstellten.

1. Überwolframsaures Natriumhyperoxyd, Na_2O_2 , $\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{WO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Gelber Körper beim Stehen an der Luft weiß werdend, wobei H_2O und O fortgeht. Entsteht aus 1 Mol. NaWO_4 und 3 Mol. NaOH .

2. Saures, überwolframsaures Natriumhyperoxyd Na_2O_2 , WO_4 , H_2O_2 aus 1 NaWO_4 und $1\frac{1}{2}$ NaOH gelb, sehr zersetzlich, wie 1. Das neutrale Salz $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{WO}_4$ wurde nicht erhalten.

3. Überwolframsaures Kaliumhyperoxyd, K_2O_4 , $\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{KW}\ddot{\text{O}}_4$ und

3KOH mit H_2O_2 , blafsrosagelb; explodiert beim Zerreiben und schnellen Erhitzen, zersetzt sich an der Luft wie 1., aber weniger energisch. Das neutrale Kalisalz wurde nicht erhalten.

4. Saures übermolybdänsäures Kaliumhyperoxyd: K_2O_3 , MO_3 , H_2O , aus $KMoO_4$ und 3KOH mit überschüssigem H_2O . Ziegelrot, an der Luft blafsrot und gelb werdend unter O-Abgabe; explosibel; löst sich in H_2O unter O-Abgabe.

5. Übermolybdänsaures Natriumhyperoxyd (nicht analysiert) aus $NaMoO_4$, NaOH und Überschufs von H_2O_2 . Gelbes Öl. Rosenheim.

Gruppe VII.

Die Verflüssigung des Fluors, von MOISSAN u. DEWAR. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 643—46.)

Aus den physikalischen Eigenschaften einer grossen Anzahl von anorganischen und organischen Fluorverbindungen konnte man bereits den Schluss folgern, dafs die Verflüssigung des Fluors nur bei sehr niedriger Temperatur zu erreichen sei. Dieses haben denn die Verfasser nach folgender Methode bewirkt: Das Fluor wurde durch Elektrolyse aus Fluorkalium, welches in Flußsäure gelöst war, dargestellt, durch eine mittels fester Kohlensäure und Alkohol gekühlte Platinschlange und durch zwei mit trockenem Fluornatrium gefüllte Platinröhren geleitet und dadurch vollkommen vom Fluorwasserstoff befreit. Zur Verflüssigung wurde ein kleiner, am oberen Teile mit einer Platinröhre versehener Glascylinder benutzt. Die Platinröhre enthielt in ihrer Axe eine kleine Röhre von gleichem Metall. Das Gas tritt durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren ein und verläfst das Glasrohr durch das kleinere Rohr wieder. Zur Kühlung verwenden die Verfasser flüssigen Sauerstoff; beim ruhigen Sieden desselben verflüssigt sich das gasförmige Fluor doch nicht, das Gas greift aber bei dieser niedrigen Temperatur das Glas nicht mehr an. Als durch Evakuieren der Sauerstoff zum lebhaften Sieden gebracht wurde, begann das Gas sich zu verflüssigen, nur beim Verchiessen des Abzugsrohres mit dem Finger füllte sich die Glasröhre mit einer hellgelben Flüssigkeit. Das Fluor verflüssigt sich demnach bei ca. -185° . Beim Herausnehmen des Gefäßes aus dem Kühlapparat kocht das flüssige Fluor alsbald unter reichlicher Gasentwicklung.

Silicium, Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Eisen werden, wenn sie durch flüssigen Sauerstoff gekühlt werden und in eine Atmosphäre von Fluor gebracht werden, nicht glühend. Bei dieser niederen Temperatur wird Jod in seinen Jodiden durch Fluor nicht mehr verdrängt, wohl aber zersetzt Fluor noch unter Leuchterscheinungen Benzol und Terpentinöl, sobald sich deren Temperatur über -180° erhebt.

Beim Einleiten von Fluor in flüssigen Sauerstoff entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, sobald sich die Temperatur erhöht, mit Heftigkeit verbrennt. E. Davidis.

Neue Versuche zur Verflüssigung des Fluors, von MOISSAN u. J. DEWAR. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 929—934.)

Bei der Fortsetzung ihrer früheren Versuche (*Bull.* 17, 643) haben MOISSAN u. DEWAR gefunden, dafs Fluor beim Siedepunkt der flüssigen Luft sich verflüssigt. Indem sie ihre früheren Versuche mit flüssigem Sauerstoff wiederholten,

fanden sie, daß sich das Gas beim Verdampfen des flüssigen Sauerstoffes bei einer Druckverminderung um 32.5 cm Hg gleichfalls verflüssigt. Hieraus ergibt sich als Siedepunkt des Fluors ca. -187° . Bei einer Temperatur von -210° wird das flüssige Fluor absolut nicht fest, sondern behält eine große Beweglichkeit. Zur Bestimmung des spez. Gewichtes wurde das flüssige Fluor mit einer Reihe Substanzen von bekanntem spez. Gewicht zusammengebracht mit Sulfoeyanammonium (1.31), Ebonit (1.15), Kautschuk (0.99), Holz (0.96), Methyloxalat (1.15). Um ein Angreifen dieser Substanzen durch das Fluor zu verhüten, müssen dieselben erst längere Zeit bei 200° abgekühlt werden. (Ein ungenügend abgekühltes Stück Kautschuk verbrannte bei einem Versuch mit lebhaftem Licht ohne Bildung von Kohle.) Aus den angestellten Versuchen ergibt sich, daß das spez. Gewicht des flüssigen Fluors $= 1.14$ ist. Bei einer Abkühlung desselben von -187° auf -210° tritt eine Volumverminderung um $\frac{1}{14}$ ein.

Bei der spektroskopischen Untersuchung des flüssigen Fluors ergaben sich keine Absorptionsstreifen; flüssiges Fluor ist nicht magnetisch, die Kapillarität ist kleiner als die des flüssigen Sauerstoffes, in welchem es sich wie in flüssiger Luft in allen Verhältnissen löst.

Die Verfasser beschreiben noch zum Schluß Versuche über die Einwirkung verschiedener Substanzen auf das flüssige Fluor. Bei -210° reagiert dasselbe nicht mit trockenem Sauerstoff, Wasser und Quecksilber, hingegen mit Wasserstoff und Terpentinöl lebhaft unter Feuererscheinung. Der bei der Einwirkung von flüssigem Fluor auf feuchten Sauerstoff entstehende explosive Körper scheint ein explosives Hydrat des Fluors zu sein. Bei den Versuchen mit Sauerstoff wurde auch gefunden, daß die spezifischen Gewichte beider Gase sehr ähnlich sein müssen. Beim Verdampfen eines Gemenges von Sauerstoff und Fluor siedet ersterer zuerst.

E. Davidis.

Über die Atomrefraktion des Fluor, von F. SWARTS. (*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] 34, 293—307.)

Aus einer Anzahl von Fluorderivaten der Fettreihe wird nach der LORENZ Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$ die Atomrefraktion des Fluors berechnet. Die Atomrefraktionen von Chlor und Brom, die der Verf. hierfür in Rechnung ziehen mußte, stellte er durch Neuberechnung älterer Beobachtungen fest. Im übrigen sind die CONRADY'schen Werte benutzt. Für gesättigte Verbindungen ergab sich als Mittelwert der Atomrefraktion des Fluors, bezogen auf die D-Linie, 1.082 für ungesättigte Verbindungen 0.775. Eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache zu geben, ist — wenn man nicht eine verschiedene Wertigkeit des Fluors und damit ganz unwahrscheinliche Atomkombinationen annehmen will — bisher nicht möglich. Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, ist die Atomrefraktion des Fluors außerordentlich klein, der zweite Wert sogar kleiner als der für Wasserstoff.

Rosenheim.

Tabelle über den Gehalt einer wässerigen Flußsäurelösung an HF und dem spez. Gewicht, von J. L. C. ECKELT. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1898, 298.)

Die Tabelle umfaßt Angaben von $1^{\circ} \text{Be}'$ bis $45^{\circ} \text{Be}'$, also von dem spez. Gew. 1.0069—1.4493. Der Gehalt an HF steigt innerhalb dieser Grenzen von 2.31% auf 96.69% HF.

Rosenheim.

Salzsäure-Tourill, von PÜTZER in Barmen. (*Zeitschrift angewandte Chemie* 1897, 745.)

Über die Konstitution des Sesquichlorhydrats der Blausäure und dessen synthetische Verwendung, von L. GATTERMANN u. K. SCHNITZSPAHN. (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* [1898] 31, 1770—1774.)

Nach CLAISEN und MATTHEWS entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reinem Essigester das Sesquichlorhydrat der Blausäure $2\text{HCN} + 3\text{HCl}$. Diesem Körper kommt, wie die Verfasser aus seinen Reaktionen mit organischen Körpern schliessen, die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CHCl}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$$
 zu, er ist also das salzsaure Salz eines Dichlormethylformamidins.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung dieser Substanz zur Synthese komplizierter organischer Körper aus Benzol, Toluol und Dimethylanilin. Rosenheim.

Neue Methode zur Darstellung von reinem Jod, von BEVAU LEAN und W. H. WHATMOUGH. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 148—157.)

Bei der Darstellung von reinem Jod durch Verdünnen einer konzentrierten Jodjodkaliumlösung machte es STAS besondere Schwierigkeiten, die letzten Spuren von Chlor und Brom, sowie von Jodwasserstoffsäure und Feuchtigkeit zu entfernen. Die von dem Verf. vorgeschlagene Methode zur Reindarstellung des Jods gründet sich darauf, daß Kupferjodür Cu_2J_2 sich in Kohlensäurestrom ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzen läßt, während es im Luftstrom sich glatt in Jod und CuO verwandelt. — Zur Darstellung des Kupferjodürs wird eine mit SO_2 gesättigte, oder mit Ferrosulfat versetzte Kupfersulfatlösung durch KJ gefällt, wobei die Konzentrationen so gewählt werden, daß kein Kupferbromid oder Chlorid mit ausfallen kann. Das Jodür wird nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom zum Schmelzen erhitzt, wodurch alle Feuchtigkeit und Jodwasserstoffsäure entfernt wird. Durch Überleiten von Luft bei 220° — 240° wird dann das Jod in Freiheit gesetzt und durch Sublimation entfernt. Es erweist sich als völlig rein. Rosenheim.

Manganisalze, von CHARLES EMMANUEL RICE. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 258—261.)

Die dunkle Lösung, die sich beim Behandeln der höheren Oxyde des Mangans mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bildet, enthält nicht, wie man bisher annahm, MnCl_4 , sondern MnCl_3 . Dieselbe Lösung entsteht auch beim Behandeln einer Manganchlorürlösung mit Chlor. Setzt man zu der MnCl_3 enthaltenden Flüssigkeit eine Chlorammonlösung und sättigt das Ganze mit Salzsäuregas (alle Operationen sind in einer Kältemischung auszuführen), so scheiden sich kleine durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ab. Erst beim Erhitzen über 100° tritt Zersetzung ein. Durch viel Wasser werden sie ebenfalls zersetzt. — Wie das Ammonsalz entsteht auch das entsprechende Kaliumsalz $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, welches sich dem ersteren ganz analog verhält. Das reine Chlorid MnCl_3 konnte nicht isoliert werden.

Rosenheim.

Gruppe VIII.

Vorkommen von metallischem Eisen in den Kohledistrikten von Missouri.
von E. T. ALLEN. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1897] [4] 4, 99—104.)

An drei verschiedenen Stellen wurde beim Bohren metallisches Eisen, eingebettet in Sandstein oder Thon, aufgefunden. Das Eisen befand sich stets in der Nähe der Kohleregion. Es ist zweifellos terrestrischen Ursprungs.

Rosenheim.

Die magnetischen Eigenschaften von fast reinem Eisen, von J. HOPKINSON.
(*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 329—376.)

Über den Einfluß von Eisenverbindungen und Humussubstanzen auf die Färbung der Gewässer und über die Entfernung dieser Stoffe aus dem Wasser unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, von W. SPRING.
(*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] 34, 578—600.)

Beobachtungen über die Hydrolyse des Eisenchlorids, von W. SPRING.
(*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] 34, 255—268.)

Die allgemeinen Ergebnisse der vorliegenden Experimentaluntersuchung sind folgende: Sublimiertes Eisenchlorid Fe_2Cl_6 löst sich unzersetzt nur in einer sehr geringen Wassermenge. Vergrößert man letztere, so tritt eine Umlagerung ein, welche als Vorstufe für die Abspaltung zweier Chloratome aufzufassen, ist und die ihren Ausdruck in der Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_4\cdot\text{Cl}_2$ findet. Bei weiterem Wasserzusatz spaltet sich dann Cl_2 ab und bildet mit dem Wasser Salzsäure, während der freiwerdende Sauerstoff mit Fe_2Cl_4 ein Oxychlorid $\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O}$ bildet, das sich folgendermaßen umlagert $3\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3$. Zwischen diesem Körper, der Salzsäure und dem Wasser stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, der mit der Temperatur natürlich veränderlich ist. Geht man zu immer verdünnteren Lösungen über, so wird schließlich alles Cl als Salzsäure abgespalten und in Lösung bleibt kolloidales Eisenhydroxyd. — Studiert wurden diese Erscheinungen besonders an der Reaktion zwischen völlig neutralem Eisenchlorid und Ferricyankalium, sowie an dem chemischen und elektrischen Verhalten metallischen Eisens zu Eisenchloridlösung. Bei der ersteren Reaktion findet — gegen alle bisherigen Erfahrungen — innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen eine Bildung von Ferroferricyanid statt.

Rosenheim.

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Das Stannibromid als kryoskopisches Lösungsmittel, von F. GARELLI.
(*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 253.)

Unter den zahlreichen Lösungsmitteln, die in der Kryoskopie Anwendung finden, gehören sehr wenige zu den anorganischen Verbindungen. Ausser dem Wasser wurden bis jetzt nur das Stickstofftetroxyd, das α - und β -Chlorjod, das Phosphor-, das Schwefelsäuremonohydrat und einige bei niedriger Temperatur schmelzenden Metalle angewandt. Aber mit Ausnahme des Wassers hat keine einzige von diesen Verbindungen einen wirklichen praktischen Wert erreicht und sie können deshalb nur bei speziellen Versuchen gebraucht werden. Praktischer ist die Anwendung der Hydrate anorganischer Salze, wie das Hydrat des Natriumsulfats und des Magnesiumchlorids, welche sich wie einfache Substanzen verhalten. RAOULT hatte schon im Jahre 1889 die Anwendung des Stannibromids empfohlen und GARELLI hat nun jetzt das Studium dieses Lösungsmittels in kryoskopischer Hinsicht unternommen.

Stannibromid findet sich im Handel genügend rein. Es schmilzt, wie bekannt, bei einer sehr bequemen Temperatur (30°) und hat eine sehr hohe Depressionskonstante, was erlaubt, genaue kryoskopische Bestimmungen mit einer kleinen Menge Lösungsmittel und mit einem nur in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometer auszuführen.

Die Bestimmung der Depressionskonstante ergab einen Wert von 280. Von den untersuchten Substanzen giebt das Jod intensiv-violette Lösungen und der Formel J_2 entsprechende Erniedrigungen. Das Kohlentetrachlorid- und bromid geben normale Werte. Das Zinntetrachlorid und das Zinntetrajodid geben mit dem Lösungsmittel keine festen Lösungen. Verf. hat sogar gerade mit diesen zwei Substanzen eine grössere molekulare Depression erhalten, was von einer Dissoziation (oder wahrscheinlicher von Feuchtigkeit) herrühren kann. Essig- und Buttersäure, Methylalkohol geben höhere Molekulargewichte, als man für die einfachen Formeln berechnen würde. In dieser Hinsicht verhält sich das Zinntetrabromid wie die Kohlenwasserstoffe.

Nimmt man für die latente Schmelzwärme des Zinntetrabromids den Wert 7.16 und die Schmelztemperatur 30° an, so würde die Depressionskonstante 256.5

ausfallen. Dieser Wert ist aber kleiner als der praktisch gefundene, so daß Verf. meint, der Wert der latenten Schmelzwärme sei zu klein und sei durch 6.48, wie aus der Formel

$$w = \frac{0.02(273 + 80^{\circ})^2}{280} = 6.48$$

hervorgeht, zu ersetzen.

Durch die empirische Regel **RAOULT's** würde man eine Depressionskonstante $438 \times 0.62 = 276.94$ berechnen.

Über den Einfluß des Magnetismus auf die elektrische Leitfähigkeit der Eisenchloridlösungen, von G. MILANI. (*Nuovo Cimento* 6.)

Nach einigen im Jahre 1884 von **NEESEN** veröffentlichten Versuchen sollte der Magnetismus einen leichten Einfluß auf die elektrische Leitungsfähigkeit einer Lösung von Eisenchlorid ausüben, wenn der Tubus, welcher die Lösung enthält, parallel den Kraftlinien des magnetischen Feldes steht. Die Versuche des Verf. führen dagegen zu dem Schluß, daß die Beobachtung von **NEESEN** nicht richtig sein kann, da er trotz der angewandten, sehr empfindlichen Methode stets ein negatives Resultat bekommen hat.

Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, von N. CASTORO. (*Gazz. Chim. Ital.* 28. [b] 317.)

Verf. hat in Urethanlösung nach der kryoskopischen Methode die Molekulargewichte einiger anorganischer Salze, welche sich darin leicht lösen, bestimmt. Für Silbernitrat, für Merkuri-, Stanno-, Cadmium- und Zinkchlorid fand Verf. die einfachen Molekulargewichte; für Kobalt- und Kupferchlorid die doppelten und für Manganchlorür das einfache, mit der Konzentration aber ziemlich stark wachsende Molekulargewicht.

Über salzige Sublimationen der Vesuverruptionen, von P. FRANCO. (*Rend. Acc. di Napoli* [3] 3, 192.)

Verf. teilt die Resultate einer quantitativen Analyse einer bei den Vesuverruptionen sublimierten salzigen Substanz mit. Dieselbe bestand hauptsächlich aus Chlornatrium (77.08 %), neben beträchtlicher Menge von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat. In wägbaren Quantitäten waren die Chloride des Kupfers, Eisens, Bleis und Calciums vorhanden, nur in Spuren dagegen jene des Magnesiums, Ammoniums, Zinks, Thalliums. Die spektroskopische Untersuchung zeigte die Anwesenheit der obigen Metalle und wahrscheinlich auch diejenige des Titans, obschon Verf. die charakteristische gelbe Linie ($\lambda = 586.63$) dieses Elementes nicht beobachtet hat. Titan und Bor sind schon in Vesuvsublimationen von G. **GUISCARDI** beobachtet worden. Linien, die dem Helium gehören, wurden nicht beobachtet.

Über das Natriumbikarbonat der Lava der am 3. Juli 1895 eingetretenen Vesuverruption, von R. V. MATTEUCCI. (*Rend. Acc. di Napoli* [3] 3, 223.)

In diesem Aufsatz beschäftigt sich der Verf. mit dem Natriumbikarbonat, das er in den in der erwähnten Vesuverruption ausgebrochenen Laven entdeckt hat.

Nachdem er von den neutralen und sauren Natriumkarbonaten, welche sich aus dem Wasser einiger Seen ausscheiden und von den auf dem Vesuv schon gefundenen Karbonaten gesprochen hat, spricht er von dem Natriumbikarbonat, welches mit dem neutralen Karbonat und anderen Salzen gemischt vorkommt und davon nicht getrennt werden kann, so daß er die Substanz nur qualitativ analysieren konnte. Er bespricht am Ende die Genesis des Natriumbikarbonats und Karbonats, welche sich nach ihm durch Einwirkung der aus den Lavaströmen sich entwickelnden Kohlensäure auf das aus den flüssigen Laven sublimierte Natriumhydrat bilden.

Über die vulkanischen Ausströmungen des römischen Landes, von G. B. Rizzo. (*Att. R. Acc. di Torino* 33, 48.)

Die spektroskopische Untersuchung des aus den Ausströmungen des Solfatara-Sees in der Nähe von Tivoli erhaltenen Gases hat gezeigt, daß nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs der Rückstand aus Argon besteht. Verf. hat weder das Vorhandensein der Heliumlinie, noch das von Linien unbekannter Gase beobachtet.

Spektroskopische Untersuchungen über das Argon, von G. B. Rizzo. (*Att. R. Acc. di Torino* 33, 830.)

Läßt man während einer gewissen Zeit durch ein zusammengesetztes Gas elektrische Entladungen hindurchgehen, so kann man eine wirkliche Elektrolyse des Gases ausführen. In dieser Weise hat man das Salzsäuregas, den Wasserdampf und andere Körper zersetzt (J. J. THOMSON). Wäre nun das Argon ein zusammengesetzter Körper oder eine Mischung zweier Gase, so sollte man bei Anwendung obiger Methode nach einer gewissen Zeit an den Elektroden des Gases enthaltenden Tubus verschiedene Spektren beobachten. Außerdem, wenn das rote und das blaue Spektrum des Argons wirklich von zwei verschiedenen einfachen Körpern bedingt ist, so hätte man die beiden Spektren wenigstens mit verschiedener Intensität an den zwei Elektroden des Tubus versehen sollen.

Die zur Beantwortung dieser Fragen angestellten Versuche haben gezeigt, daß das Argon, durch welches während 24 Stunden und immer in einer Richtung ein elektrischer Strom hindurchgegangen war, keine merklichen Unterschiede zwischen dem Spektrum des positiven und dem des negativen Teiles des Tubus, in welchem es enthalten war, aufwies, obschon in demselben Tubus die Zersetzung des Wasserdampfes, der mit dem Argon gemischt war, stattgefunden hatte. Nach diesen Versuchen ist das Argon als ein einfacher Körper zu betrachten, obschon es wie andere, ebenfalls als einfach angesehenen Körper, unter verschiedenen Druck-, Temperatur- und Elektrisationsverhältnissen verschiedene leuchtende Spektren geben kann.

Untersuchungen über die italienischen Gasausströmungen. I. Die Gase der Thermen von Abano, der Boraxsoffionen von Toscana und die brennbaren Gase des Bologneser Appennin, von R. NASINI, F. ANDERLINI, R. SALVADORI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 81.)

Die sehr umfangreiche Abhandlung (über 70 Seiten) kann unmöglich im Auszug mitgeteilt werden. Es sei nur erwähnt, daß das Gas der Soffionen von Larderello 2% Argon und 1% Helium, bezogen auf den Gesamtstickstoff, ent-

hält, so daß dieses Gas die reichste Heliumquelle darstellt. Das Gas der Thermen von Abano enthält 1.5 % Argon, bezogen auf das Ausgangsgas, und geringe Quantitäten Helium, jenes von dem bologneser Appenin 3 % Argon und kein Helium.

Über einige neue Gesetze über die Molekularvolumina der Flüssigkeiten,
von R. NASINI. (*Gazz. Chim. Ital.* 26 [b], 533.)

Kritische Besprechung der zahlreichen Arbeiten von J. TRAUBE.

Über einige Cadmiumverbindungen, von F. CANZONERI. (*Gazz. Chim. Ital.* 27 [b], 486.)

Die Untersuchungen des Verf. hatten den Zweck, ein dem Calomel analoges Cadmiumchlorür darzustellen. Es sei schon hier erwähnt, daß der Verf. durch die hier mitgeteilten Versuche seinen Zweck nicht erreicht hat.

Beim Erhitzen von Chlorcadmium mit metallischem Cadmium erhält Verf. neben den Ausgangsmaterialien ein in Wasser unlösliches bleigraues Pulver, welches aber durch das Wasser selbst allmählich in Cadmiumchlorid und metallisches Cadmium zersetzt wird. Die Zusammensetzung dieses Pulvers variiert je nach den Verhältnissen, unter welchen der Versuch ausgeführt wird. Wenn ein Überschuss von Cadmiumchlorid zugegen ist, scheint ein Körper von der Formel $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CdO}$ zu entstehen, welchen man auch durch Schmelzen von Cadmiumchlorid mit Cadmiumoxyd erhält. Es scheint auch, daß metallisches Cadmium auf Chlorcadmiumlösung unter Bildung eines Oxychlorids, wahrscheinlich $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, einwirkt. (Vergl. übrigens R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* 10, 78.)

Über die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung, von B. VITALI. (*Mem. dell' Acc. delle Scienze di Bologna* [5] 5, 31.)

Mischt man eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so beobachtet man eine stürmische Sauerstoffentwicklung. Der entwickelte Sauerstoff entspricht nicht etwa der Menge des angewandten Kupfersalzes, sondern ist weit größer, so daß durch stetiges Hinzusetzen von Wasserstoffsuperoxyd die Sauerstoffentwicklung nicht aufhört.

Verf. nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, daß das Kupferoxydsalz zuerst durch das Wassersuperoxyd zu Kupferoxydulsalz reduziert und daß dieses durch den entwickelten Sauerstoff wieder oxydiert werde, um dann von neuem auf das Wassersuperoxyd einzuwirken.

Die Reaktion kann dazu dienen, Sauerstoff zu bereiten, nicht aber den Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung zu bestimmen. Auch das Kupferhydroxyd allein entwickelt aus H_2O_2 Sauerstoff, aber sehr langsam.

Viele andere Verbindungen verhalten sich bei Anwesenheit von Ammoniak wie die Kupfersalze, so die Salze des Eisenoxyduls, des Mangans, Kobalts, Nickels, das Wismut- und das Silbernitrat, die Bleisalze, das Mercuronitrat, das Platinchlorid, das Kaliumbichromat und das Quecksilberoxyd.

Über die Anwendung des Eisenalauns bei der Trennung des Jods von Chlor und Brom, von A. CAVAZZI. (*Mem. dell' Acc. delle Scienze di Bologna* [5] 5, 21.)

Zur quantitativen Trennung des Jods von Chlor und Brom, wenn ersteres als Jodid, die beiden anderen als Chlorid und Bromid vorhanden sind, empfiehlt

Verf. die Anwendung einer Lösung von Eisenalaun, welche, wenn bei Siedehitze mit der Lösung obiger Salze gemischt wird, das Jod in Freiheit zu setzen vermag. Die anzuwendende Alaunlösung soll 15 g Salz auf 80 ccm Wasser enthalten, wenn aber die Jodidmenge in der zu untersuchenden Mischung kleiner als 0.2 g ist, so empfiehlt es sich, zu der Eisenalaunlösung 1 g Ammonoxalat hinzuzufügen, sonst werden auch kleine Mengen des Bromids zersetzt. Das Jod wird durch eine Lösung von Natriumarsenit absorbiert, dann als Jodsilber bestimmt. Das Erhitzen der Lösung zum Sieden dauert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Resultate sind sehr gut und die Methode kann empfohlen werden.

Kalorimetrische Versuche über den weissen und gelben Pyrit, von A. CAVAZZI. (*Mem. della Acc. delle Scienze di Bologna* [1897/98] 2, 205.)

Es ist bekannt, daß das Eisendisulfid in zwei Varietäten vorkommt, welche sich nicht nur durch ihre Farbe, sondern auch durch das spezifische Gewicht, durch die Verschiedenheit der Krystallform und der chemischen Stabilität unterscheiden. Das gelbe Pyrit ist monometrisch und an feuchter Luft beständig, das weisse ist orthorhombisch und wird an feuchter Luft mehr oder weniger leicht in Eisensulfat umgewandelt. Aus diesen Verschiedenheiten hätte man vermuten können, daß auch die Verbrennungswärmen der beiden Pyrite verschieden sein könnten, und Verf. hat deshalb die beiden Pyrite in der kalorimetrischen Bombe von MAHLER verbrannt. Die untersuchten Objekte hatten dieselbe quantitative Zusammensetzung, welche von der Formel FeS_2 entsprechenden wenig abweicht. Beide Pyrite wurden sehr fein pulverisiert und je 1 g derselben mit 0.15 g Kieselsäure innig gemischt; dies ist unbedingt nötig, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Für jeden Pyrit wurden vier Bestimmungen ausgeführt. Die in allen Fällen erhaltenen Schlacken hatten dasselbe Gewicht und dieselbe quantitative Zusammensetzung, die beobachteten Thermometererhöhungen waren stets dieselben und folglich auch die frei gewordenen Wärmemengen. Die Verschiedenheiten der beiden Pyrite haben folglich keinen Einfluss auf deren Verbrennungswärme.

Über einige Reaktionen der Metallfluoride, Fluosalze und Fluoxysalze (zwei Mitteilungen), von E. PATERNO und U. ALVISI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28[b], 18 und 24.)

Verf. fanden, daß die Oxalsäure aus den durch freie Flußsäure sauren Lösungen von Kupfer-, Mangan- und Quecksilberfluorid das entsprechende Oxalat fällt. Wenn trockene, gepulverte Fluoride mit konzentrierter Oxalsäurelösung auf Wasserbadtemperatur erhitzt werden, so wird alle Fluorwasserstoffsäure vertrieben, falls die Oxalsäure in Überschuß vorhanden ist; so zum Beispiel mit dem Flußspat, mit dem Magnesiumfluorid und mit den Fluoriden seltener Erden.

Die Weinsäure vermag auch aus Flußspat die Flußsäure vollständig zu verdrängen.

Schweifige Säure fällt aus einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von Kupferchlorid die krystallinische, rubinrote Verbindung $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche von CHEVREUL zuerst beobachtet wurde. Nach der Ausscheidung dieses Salzes enthält die Lösung Kupfersulfat. Die Reaktion entspricht also derjenigen zwischen schwefliger Säure und Kupferacetat (A. ÉTARD).

Die Lösungen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure werden durch Arseniate, Chromate und Nitrite gefällt.

In einer zweiten Abhandlung studieren die beiden Verf. das Verhalten einiger komplexer Fluorverbindungen gegen die Oxalsäurelösung. Behandelt man Kaliumfluorhydrat, Kaliumfluorsilikat, Kaliumfluoxyuranat, Kaliumfluoxymolybdat und Kaliumfluoxywolframat mit Oxalsäurelösung auf Wasserbadtemperatur, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumquadioxalat, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus. Die Fluoride der seltenen Erden verhalten sich analog, so daß man mit Leichtigkeit aus den Fluosilikaten des Cers, Lanthans und Yttriums die entsprechenden Oxalate darstellen kann.

Auch der Kryolith und der Triplit werden durch Oxalsäurelösung zersetzt.

Wie die Oxalsäure verhält sich auch die Weinsäure, aber weniger energisch.

Neue Versuche über die Bildung des roten Quecksilbersulfids auf nassem Wege, von U. ALVISI. (*Rend. Acc. Lincei* [2] 1898, 97.)

Aus den bis jetzt bekannten Versuchen geht hervor, daß die Bildung des roten Quecksilberoxyds auf nassem Wege nur dann erfolgt, wenn eine Quecksilberverbindung mit einer alkalisch reagierenden Schwefelverbindung in Berührung kommt. Verf. hat unter denselben Umständen die Verbindungen $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$, $\text{HgCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})$, $\text{HgCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und HgCl in gelbem Schwefelammonium suspendiert und beobachtet, daß die erste Verbindung sofort, die zweite etwas langsamer, die dritte noch langsamer und die vierte am langsamsten in rotes Quecksilbersulfid verwandelt wird. Äthylmercaptid liefert aber auch in neutraler wie in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff saures Quecksilberoxyd, indem Äthylmercaptan in Freiheit gesetzt wird.

Über die Reaktion zwischen Phosphor und Salpetersäure, von C. MONTMARTINI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 397.)

PERSONNE und MAUMENÉ haben unabhängig voneinander gezeigt, daß bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor Ammoniak gebildet wird. Die Versuche des Verf. hatten den Zweck, diese Bildung zu bestätigen und sollten außerdem zeigen, wie dieselbe von der Konzentration abhängt. Verfasser hat vier Säurekonzentrationen untersucht (68, 28.3, 17.3 und 2.40 %), von welchen die schwächste zu keinem Ergebnisse geführt hat, da der Phosphor selbst nach 6 Monaten kaum angegriffen war. Der Phosphor wird bei stärkerer Säurekonzentration leichter angegriffen als bei schwächerer; der Verlauf der Reaktion ist aber auch unter gleichen Verhältnissen nicht immer gleichartig. Die höchste Ammoniakbildung wurde mit der Säure von der Konzentration 28.3 % erhalten, die kleinste dagegen mit der konzentrierten Säure.

Die Absorption.

IV. Abhandlung.

Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Mit 3 Figuren im Text.

Inhalt: I. Einleitung S. 185. II. Entwässerung S. 187. III. Wiederwässerung S. 192. IV. Wiederentwässerung S. 193. V. Einfluß der Modifikationen S. 195. VI. Modifikationen bei der Entwässerung S. 196. VII. Modifikationen durch die Zeit und durch das Verbleiben unter Wasser S. 197. VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft S. 200. IX. Einfluß der Temperatur S. 204. X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3 S. 205. XI. Zusammenfassung S. 206.

I. Einleitung.

Herr W. SPRING teilte vor kurzem mit,¹ daß er ein Hydrat von Fe_2O_3 bereitet hat, „*d'une composition définie*“. Er erhielt es aus einer verdünnten, wässerigen Lösung von Fe_2Cl_6 mit Ammoniak und ließ es nach Auswaschen mit Wasser an der Luft trocken werden. Nach $2\frac{1}{2}$ Monaten war das Gewicht konstant geworden und blieb es noch weitere 5 Monate.

Die Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jedoch verlor es in 8 Tagen über Schwefelsäure so viel Wasser, daß die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.78\text{H}_2\text{O}$ war.

Aus der Bereitungsweise folgt, daß die Substanz ein Hydrogel von Fe_2O_3 war, der mit dem Wasserdampf der Luft ins Gleichgewicht getreten war. Die Meinung also, daß hier ein bestimmtes chemisches Hydrat vorliegt, ist mit den Eigenschaften der Kolloiden

¹ *Rec. trav. chim. Pays-Bas Belg.* (1898) 17, 222.

(im Falle des Hydrogels) unvereinbar. Die kolloidale Verbindung der zwei Komponenten Fe_2O_3 und H_2O ist keine chemische Verbindung nach einfachen Proportionen und mit bestimmter Dampfspannung, sondern eine Absorptionsverbindung, deren Zusammensetzung kontinuierlich abhängig ist, 1. von der Temperatur, 2. von der Konzentration der Gasphase (in diesem Falle von der Wasserdampfspannung), 3. von dem Molarbau des Kolloids, der wieder von der Bereitung, dem Alter u. s. w. abhängig ist, und sich kontinuierlich modifizieren kann.¹

In 2 früheren Publikationen² teilte ich einige Bestimmungen des Wassergehalts des Hydrogels von Fe_2O_3 mit: nämlich in gesättigtem Wasserdampf, in der Zimmerluft und im trockenen Raum.³ Ich erhielt damals für die Zusammensetzung:

Bei 15°	An der Zimmerluft Mol. H_2O	Im trockenen Raum Mol. H_2O
I. In einem Präparat aus einer chemisch. Fabrik (mit ± 6 Mol. H_2O)	4.3 nach 4 Monaten ± 4.0 nach längerer Zeit	1.6
I. Dieselbe Substanz, 6 J. älter geworden	—	1.0 ⁵
II. In einer von mir bereiteten Substanz, frisch in Arbeit genommen	4.4 4.2 nach 2 Monaten	± 2.0 1.4 ⁶ nach 2 Mon.
III. Dieselbe, ausgefroren	4.8 nach 1 Monat	± 2.0 1.5 nach 2 Mon.

Ich erhielt also Zahlen zwischen 4.8 und 4.0. Da nach meiner Ansicht diese Zahl von 4 Mol., welche der Verbindung den Charakter eines chemischen Hydrats zu verleihen scheint, nur eine zufällige sein kann, so fand ich darin Anleitung, um die ganze Isotherme zu bestimmen und meine Ansicht aufs neue experimentell zu beweisen.

Ich bereitete dafür den Hydrogel wieder aus einer verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 (1 Th. Fe_2O_3 auf 66 Th. Wasser) mit Ammoniak, wusch so schnell wie möglich unter Dekantation aus,

¹ Wie ich das früher ausführlich dargestellt habe in *Archiv Neerlandaises* (1880) 15, 321; *Recueil* (1888) 7, 37—69; *Z. anorg. Chem.* (1898) 18, 23.

² „Sur le colloïde de l'oxyde ferrique“ (*Recueil* (1888) 7, 106—114. — „Über das amorphe wasserhaltige Eisenoxyd und das krystallinische Eisenoxydhydrat“ (*Journ. pr. Chem.* [1892] 46, 497

³ Der Druck betrug ungefähr $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre.

prefste denselben zwischen porösen Platten¹ und nahm die Substanz gleich in Arbeit. Sie enthielt noch 20—22 Mol. Wasser. Ich bezeichne sie im folgenden als IV frisch.¹

Auch bestimmte ich die Isothermen bei 15° der Substanz I (von 1880), die jetzt 16 Jahre älter geworden war, (ich bezeichne sie im folgenden als I 16 Jahre), und schliesslich einer Substanz, die 1891 bereitet und jetzt 7 Jahre unter Wasser gestanden hatte, um den Einfluss der Modifikation durch das Alter und durch die Berührung mit Wasser zu untersuchen (Substanz V 7 J. u. W.).

Die Bestimmung der Dampfspannungen geschah auf dieselbe Weise wie früher bei der Kieselsäure.²

Die Isothermen (p. c.)³ der Entwässerung ($A\downarrow$), Wiederwässerung ($Z\uparrow$) und Wiederentwässerung ($Z\downarrow$) sind auf dieselbe Weise graphisch dargestellt auf Fig. 1—3 und die benutzten Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie früher⁴ bei der Kieselsäure.

II. Entwässerung.

Dieselbe wurde bestimmt unter 14 Dampfspannungen zwischen 12² und 0° mm (die Punkte < auf der Kurve A auf Fig. 1).⁵ Wie zu erwarten, wurde bleibendes Gleichgewicht nur nach längerer Zeit erhalten. Erst findet der Wasserverlust mit abnehmender Geschwindigkeit⁶ statt (siehe Tabelle I), wie ich dies bei Absorptionsverbindungen immer beobachtet habe. Wenn der tägliche Verlust gering geworden ist, wird er unregelmässig abnehmend, bisweilen konstant oder null, und bisweilen wieder zunehmend. Nach einigen Monaten ist der Wassergehalt annähernd konstant geworden, wenig-

¹ Die verschiedenen Versuchsproben von IV sind mit IV 1 bis IV 11 bezeichnet.

² *Z. anorg. Chem.* 13, 315.

³ p = Dampfspannung. c = Wassergehalt des Gels.

⁴ I. Abhandlung *Z. anorg. Chem.* 13, 241—242.

⁵ Der erste Teil der Kurve A, bei der Dampfspannung 12.2—11 mm (Gehalt 11H₂O bis 7.6H₂O), ist auf Fig. 1 unten rechts abgesondert gezeichnet, weil die Figur zu lang geworden wäre.

⁶ Dies wird erläutert durch Tabelle I, wo der Wasserverlust von IV 3. der über Schwefelsäure von 10° mm stand, nach jeder Wägung während 6 Monaten verzeichnet ist. Erst wurde täglich, später nach mehreren Tagen, dann nach einer Woche, schliesslich nach einem Monat gewogen. Die Verluste sind jedoch alle auf einen Tag berechnet, um den Gang übersichtlich zu machen. Die Proben IV (frisch) 1, 2, 4, 5, 6, 8, welche resp. bei 12², 11⁶, 9¹, 7², 4², 0 mm entwässert wurden, zeigten einen ganz ähnlichen Gang.

stens unter Dampfspannungen geringer als 11 mm, wie die folgende Tabelle anweist:

Versuchs- substanz IV (frisch)	Unter einer Dampfspannung von		Verlust annähernd = 0 nach	Gewichtskonstanz beobachtet während
Nr. 1	12 ² mm		noch nicht ganz nach 7½ Monaten	—
„ 2	11 ⁶ mm		noch nicht ganz nach 7½ Monaten	—
„ 3	10 ⁶ mm		4 Monate	Verlust < 0.07 H ₂ O in 3½ Monaten
„ 4	9 ¹ mm		3½ Monate	3 Monate
„ 5	7 ² mm		3 Monate	Noch ein geringer Verlust in 3½ Mon.
„ 6	4 ² mm		noch nicht ganz nach 1 Monat*	—
„ 9 u. 10	0 ⁰ mm	Nach schnellster Entwässerung	7 Tage	2 Monaten
„ 6, 7 u. 8	0 ⁰ mm	Nach langsamer Entwässerung	1 Monat	2 Monaten

* Dieser Versuch ist nicht länger fortgesetzt worden. Dies Versuche 1 bis 5 werden fortgesetzt.

Durch die erstgenannten Punkte, wo der Verlust gering und nicht mehr regelmäfsig abnehmend geworden ist, ist die Kurve $A \downarrow$ gezogen, und die Kurve $A_1 \downarrow$ durch die Punkte, wo der Verlust annähernd Null geworden ist. Auch sind die Punkte verzeichnet, die nach ½, 1, 2, 3, 5, 6 Monaten erreicht waren (Fig. 1).¹

Damit ist es bewiesen, dafs der Wassergehalt kontinuierlich mit der Dampfspannung abnimmt, wie bei allen Gels, und dafs es nur zufällig ist, wenn die Zusammensetzung bei einer gewissen Dampfspannung eine ganze Molekularzahl H₂O anweist. Auf die Zusammensetzung in der Zimmerluft, dessen Wasserdampfspannung von wechselnder Gröfse ist, komme ich unten zurück.

Der aus einer verdünnten Flüssigkeit ausgeschiedene Gel des Eisenoxyds enthält eine bedeutende Menge Wasser:

¹ Sie sind in der Figur durch eine gerade Linie verbunden.

	Auf 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. H_2O	Auf 1 Teil Fe_2O_3 Teile Wasser
Auf ein Filtrum oder Kolatorium ausgetropft .	± 180	20
Zwischen zwei porösen Platten ausgepresst bei wässerigem Druck	22—18	2.5—2
Bei 12^2 mm Dampfspannung	11—9*	1.2 ⁶ —1
Bei 11^6 mm Dampfspannung	8—7*	0.9—0.8
Zwischen Filtrierpapier wiederholt ausgepresst .	7—6	0.8—0.6 ⁸
Ausgefroren und zwischen Filtrierpapier wieder- holt ausgepresst	± 7	0.8
Bei 10^0 mm Dampfspannung	6.6—5.6*	5.5 ⁶
Bei 9^1 mm Dampfspannung	5.1—4.5*	

* D. h. abnehmend in 6 Monaten unter dieser Dampfspannung.

Es ist merkwürdig, daß man durch Auspressen mit Filtrierpapier ein Teil Wasser entfernen kann, welcher unter 12^2 mm Dampfspannung nicht verdampft, sondern im Gel absorbiert bleibt. Je nachdem die Menge Wasser abnimmt, kann das Wasser nur unter steigendem Druck ausgepresst werden. Die letzten Wassermoleküle können nicht mehr ausgepresst werden. SPRING hat einen auf dieselbe Weise bereiteten Hydrogel mit $4\text{H}_2\text{O}$ unter einem Druck von 7000 Atm. gepresst, ohne daß er dadurch Wasser verlor.

Der Übergang des im Gelgewebe eingeschlossenen Wassers ($L_1^{\text{fl.}}$) zu dem im Gelgewebe (L_1^{koll}) absorbierten Wasser muß ein ganz allmählicher sein;¹ denn das eingeschlossene Wasser ist, wie sich hier ergibt, ebenso, wenn auch viel schwächer, festgehalten (angezogen). Wir haben leider noch keine Ausdrücke zur Unterscheidung. Vorläufig konnten wir die Wörter: eingeschlossenes Imbibitionswasser, und absorbiertes Imbibitionswasser, anwenden.

Im Vergleich mit den Hydrogels des Kupferoxyds und der Kieselsäure hält der Hydrogel des Eisenoxyds (aus verdünnter Ferri-lösung abgeschieden) das Wasser noch stärker absorbiert als diese. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Zahlen für 3 Dampfspannungen.

¹ Siehe über die Bildung, die Struktur des Gels u. s. w. II. Abhandlung, S. 20, 21, und I. Abhandlung, S. 236 und 304—306.

Bei 15°.

Hydrogel von		Dampfspannung 12 ⁷ mm Mol. H ₂ O	Dampfspannung 9 mm Mol. H ₂ O	Dampfspannung 0 mm Mol. H ₂ O
Frisch bereitet	Fe ₂ O ₃	± 9 ¹ / ₂	± 4.5	1.5
	CuO	± 7	1.8	1.1
	SiO ₂	± 6	2.5	0.3

Wie bei dem Hydrogel von CuO und SiO₂, so nimmt der Wassergehalt auf den ersten Teil der Entwässerungskurve ($A\downarrow$) des Hydrogels von Fe₂O₃ zwischen 12⁷ und 10⁵ mm viel stärker ab als die Dampfspannung. Zwischen 10⁵ und 9⁶ wird die Abnahme allmählich weniger stark, so daß die Kurve konvex wird.¹ Von 9⁶ mm ab nimmt die Kurve einen fast geraden Verlauf, so daß Wassergehalt und Dampfspannung gleichmäßig abnehmen. Von etwa 5—4 mm ab, bei einem Gehalt von $\pm 3.5\text{H}_2\text{O}$, scheint es jedoch, als ob die Kurve ihre Richtung etwas änderte und schwach konkav würde. Die Kraft, womit das Wasser im Gel absorbiert ist, nimmt regelmäßig zu, je nachdem die Menge Wasser abnimmt (denn die Dampfspannung des Gels nimmt regelmäßig ab); nur scheint bei den letzten Mengen Wasser, welche bei der Entwässerung (bei 15°) verdampfen, der Gehalt wieder etwas stärker abzunehmen als die Dampfspannung.

Ein Umschlagspunkt *O*, wie bei der Kieselsäure, wo eine neue Koagulierung stattfindet, und die Kurve eine mehr horizontale Richtung annimmt,² thut sich beim Eisenoxyd nicht hervor. Jedoch besteht ein gewissermaßen ähnlicher Punkt auf der Kurve, und kommt dieser später bei der Wiederwässerung deutlich zum Vorschein (siehe unten).

Der Punkt *O* bei der Entwässerung der Kieselsäure ist nämlich auch der Punkt, von welchem aus die Umkehrbarkeit des Prozesses anfängt (Entwässerung, Wiederwässerung, Wiederentwässerung). Nun ist ein solcher Punkt auf der Entwässerungskurve des Eisenoxydhydro-

¹ Man vergleiche die Form der Entwässerungskurve des Hydrogels von CuO (*Z. anorg. Chem.* [1893] 5, 471 [Fig. 1]), des Hydrogels von SiO₂ (*Z. anorg. Chem.* [1897] 13, 336—340 [Fig. 1—5]), mit der Kurve von Eisenoxyd auf Fig. 1.

² Das Absorptionsvermögen hat bei der Kieselsäure in *O* abgenommen, denn bei der weiteren Entwässerung nimmt der Gehalt viel stärker ab als die Dampfspannung zwischen den Punkten *O* und *O*₁.

gels anzuweisen. Er liegt bei $\pm 3.5\text{H}_2\text{O}$ und einer Dampfspannung von 5—4 mm.

Wenn man von irgend einem Punkte der Kurve $A\downarrow$ wieder zur Wiederwässerung schreitet (durch Aussetzen des Gels an höhere Dampfspannungen bis zum gesättigten Dampf), so wird nur $0.1 - 0.2\text{H}_2\text{O}$ zurück absorbiert, solange man diesen Punkt O noch nicht erreicht hat. An diesem Punkt vorbei führt die Wiederwässerung immer wieder zu $\pm 3.6^5\text{H}_2\text{O}$. —

Der Entwässerungsprozess ist also von diesem Punkte O an umkehrbar. Die folgende Tabelle und die Fig. 1 machen es anschaulich. Die Wiederwässerungskurven $A\uparrow$, die von a, b, c, d ausgehen, sind in Fig. 1 mit den darauf bestimmten Punkten gezeichnet. Zwischen d und e liegt der Punkt O .

Punkt auf der Kurve $A\downarrow$	Wiederwässerung		
	Initialer Gehalt	Gehalt im gesättigten Wasserdampf	Absorbiert
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
a	6.5	± 6.7	± 0.2
b	6.0	$\pm 6.1^5$	± 0.15
c	4.5	$\pm 4^7$	± 0.2
d	4.0^7	$\pm 4.1^7$	± 0.1
e	3.1	± 3.6	± 0.5
O_0	1.5	± 3.6	± 2.1

Also quillt der Gel nicht wieder im Wasser auf; sondern das Vermögen, das verdampfte Wasser zurück zu absorbieren, geht bei der Entwässerung so gut wie verloren, solange der Gehalt von $\pm 3.5\text{H}_2\text{O}$ noch nicht erreicht ist. Die letzte Menge Wasser von $\pm 2\text{H}_2\text{O}$, welche noch bei weiterer Entwässerung verdampft (bei 15°), kann wieder zurück absorbiert werden unter höheren Dampfspannungen. Jedoch tritt dabei eine Hysteresis auf, wie unten beschrieben wird.

Es fragt sich, ob hier (in O) der Übergang liegt von schwächer gebundenem Wasser L_2^a (das im Gewebe eingeschlossene Wasser oder eingeschlossene Imbibitionswasser) zu dem in L_1^{koll} absorbierten Wasser (absorbiertes Imbibitionswasser). Wenn diese Ansicht richtig ist, so ist dieser Übergang jedoch ein allmählicher, wie sich aus der Form der Kurve ergibt.

Es war die Frage, ob der Gel bei der Entwässerung zwischen O und O_0 Hohlräume bekommt und darin Luft (im allgemeinen Gase)

verdichtet, welche beim Untertauchen in Wasser in Blasen entweicht, wie ich bei der Kieselsäure gefunden habe.¹ Der frische Gel IV, bis O_0 entwässert, zeigte allerdings unter dem Mikroskope die Erscheinung, aber sehr schwach, und nur in dem Fall deutlich, wenn ein Aggregat von kleinen Parzellen auf dem Objektglase des Mikroskops vorlag. Der Zweifel entstand also, ob diese wenigen Luftblasen wohl aus dem Gelgewebe und nicht aus den Zwischenräumen der an einander haftenden Parzellen herrührten. Jedoch die Erscheinung wurde beim Gel V 7 J. W. (ebenso bis O_0 entwässert) unzweideutig beobachtet. Ihre Gelsubstanz bestand aus dünnen, durchsichtigen Stückchen. Sobald zufließendes Wasser diese getränkt hatte, kamen an sehr vielen Stellen auf der Oberfläche und an den Rändern kleinere und gröfsere Luftblasen hervor, ganz wie bei der Kieselsäure, jedoch bei weitem nicht so zahlreich. Ihr Gesamtvolumen schätze ich nicht so grofs wie das Gelvolum.

Der Gel I (16 J.) dagegen zeigte die Erscheinung der Hohlräume gar nicht.

III. Die Kurve der Wiederwässerung $Z\uparrow$.

Die Wiederwässerung von Punkten der Kurve $A\downarrow$ aus ist schon oben behandelt. Die Wiederwässerung vom Endpunkte O_0 der Kurve $A\uparrow$ aus giebt die Endkurve $Z\uparrow$. Sie ist bestimmt worden sowohl für den frischen Hydrogel IV Nr. 9, der durch Aussetzung an Schwefelsäure am schnellsten (7 Tagen) entwässert war, als für 2 Proben, die langsam entwässert waren.

Die Endkurven $Z\uparrow$ sind dargestellt:

In Fig. 1 IV Nr. 4, nachdem der Gel nach einander entwässert war, bei 9, 7 und 2 mm Dampfspannung.

In Fig. 2 von IV Nr. 7, nachdem er nach einander bei 8, 6, 1.9, 0.8, 0.0 mm Dampfspannung entwässert war.

In Fig. 3 von IV Nr. 9, nachdem er in 7 Tagen über starke Schwefelsäure entwässert war.

Die Kurve $Z\uparrow$ ist derjenigen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich. Sie besteht gleichfalls aus 3 Zweigen, $Z\alpha$, $Z\beta$, $Z\gamma$, mit den Punkten O_0 , O_1 , O_2 , O_3 , doch zeichnen sich diese Punkte weniger scharf als bei der Kieselsäure aus. Erst (bei Zweig $Z\alpha\uparrow$) fällt die Kurve fast zusammen mit $A\downarrow$, aber bei O_1 (Dampfspannung

¹ III. Abhandlung S. 14.

ungefähr 4 mm) entfernt sie sich mehr und mehr davon, so daß bei derselben Dampfspannung ein kleinerer Wassergehalt erhalten wird (Zweig $Z\beta\uparrow$). In O_2 (ungefähr 8—9 mm Dampfspannung) ist der Gehalt von $3.4\text{--}3.5\text{H}_2\text{O}$ wieder erreicht; es fängt dann der Zweig $Z\gamma\uparrow$ an, und in O_3 (gesättigter Dampfspannung) ist der Gehalt nur bis $3.6\text{--}3.7$ gestiegen.

Das Gleichgewicht wird bei allen Dampfspannungen in kurzer Zeit, innerhalb 1—2 Tagen, erreicht.



IV. Die Kurve der Wiederentwässerung.

Diese Kurve $Z\gamma\downarrow$ ist ebenso derjenigen der Kieselsäure ähnlich. Von O_3 nach O_2 fällt sie fast mit $Z\gamma\uparrow$ zusammen, und entfernt sich dann davon, bis sie O erreicht.

Und hier kommt nun der Punkt deutlich zum Vorschein, von dem oben die Rede gewesen ist (S. 190), ebenso wie bei der Kieselsäure. Er liegt bei einem Gehalt von $\pm 3.4\text{H}_2\text{O}$ und einer Dampfspannung zwischen 4.6 und 4.3 mm (siehe Fig. 1, 2, 3). Von da aus ist der Prozeß der Entwässerung umkehrbar, mit derselben Erscheinung der Hysteresis. Indem nun auf jedem Punkt von $Z\gamma\downarrow$, ebenso wie bei der Kieselsäure, das Gleichgewicht innerhalb 1—2 Tagen erreicht wird, so wird das Gleichgewicht auf einem Punkt der Kurve zwischen O und O_1 nur nach längerer Zeit erreicht,

	Fig. 2 IV Nr. 7	Fig. 1 IV Nr. 4	Fig. 3 IV Nr. 9	IV Nr. 7	IV Nr. 4	IV Nr. 9
Dampfspannung mm	Gleichgewichtsgehalt auf $Z\downarrow$ Mol. H_2O			Zeit, innerhalb welcher Gleichgewicht entstand Tage		
6 ²	3.55	3.44	3.46	2	1	1
5 ²	3.45	3.38	3.45	1	1	1
4 ⁹	3.36	—	3.40	1	—	1 ^{1/2}
4 ⁶	3.31	—	3.37	2	—	5
4 ³	3.0	2.85	2.77	26*	7	7
2 ⁹	2.58	2.54	2.52	7	2	} 6
1 ⁹	2.29	2.24	2.23	3	2	
0.8	—	1.93	1.9	2	3	
0.0	1.52—1.38	1.49—1.39	1.48	3—17	6—12	14

* Kleine Beschleunigungen und Verzögerungen traten in diesem Zeitverlauf auf. Bei einem wiederholten Versuch kam erst nach 36 Tagen Stillstand, und wurde der Gehalt $2.88\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

z. B. bei IV Nr. 7 erst nach einem Monat. Dabei nimmt der Gehalt bedeutend ab, so daß die Kurve fast horizontal wird (wie bei der Kieselsäure). Die vorstehende Tabelle und die Figg. 2 und 3 machen das alles anschaulich.

Bei einer Dampfspannung von fast 4.6 mm wird also der Punkt O und bei der Dampfspannung von ± 4.3 mm wird der Punkt O_1 erreicht. Im Punkte O_1 müßte nun $Z\downarrow$ wieder mit $Z\uparrow$ zusammenfallen, und also $Z\alpha\downarrow = Z\alpha\uparrow$ sein. Jedoch das ergab sich nur bei IV Nr. 9 (siehe Fig. 3), und nur annähernd bei Nr. 4 und Nr. 7, wie Figg. 1 und 2 ausweisen. Das letzte scheint mir wohl der allgemeinste Fall bei den Kolloiden zu sein.

Die Hysteresis, die bei der Kieselsäure zuerst beobachtet ist, fehlt also auch bei dem Hydrogel von Fe_2O_3 nicht.

Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ sind also nicht umkehrbar, namentlich in den Zweigen $Z\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$, sie sind nur in einer Richtung zu durchlaufen, nämlich in der Richtung der Pfeilchen. Es hat bei der langsamen Entwässerung zwischen O und O_1 (auf $Z\alpha\beta\downarrow$) eine Abschwächung des Absorptionsvermögens statt, die bei der Wiederwässerung nachwirkt. Es hat dagegen bei der Wiederwässerung unter den höheren Dampfspannungen auf $Z\beta\uparrow$ eine Verstärkung des Absorptionsvermögens statt, die auf der Wiederwässerungskurve nachwirkt, so daß der Punkt O von neuem erreicht wird.

Der Punkt O entspricht also dem Umschlagspunkt der Kieselsäure, obgleich die Änderung sich nicht auswendig verrät. Er hat dieselbe Bedeutung, daß von diesem Punkt an die Entwässerung und Wiederwässerung auf dem oben beschriebenen Umwege umkehrbar ist, das heißt, daß der Gel immer soviel Wasser wieder aufnehmen kann, als er nach Erreichung dieses Punktes bei der weiteren Entwässerung verloren hat, und noch $\pm 0.2\text{H}_2\text{O}$ dazu.¹

Aus diesem Verhalten folgt, daß die Kurven, welche ich bei der Kieselsäure Zwischenkurven \downarrow und \uparrow genannt habe, in der Figur OO_1O_2O auch hier zu verwirklichen sind. Von jedem Punkt zwischen O und O_1 muß bei Wiederwässerung eine Kurve \uparrow entstehen, die in der Richtung des Punktes O_2 läuft. Von jedem Punkte auf der Kurve $Z\uparrow$ aus, zwischen O_1 und O_2 muß durch Wiederentwässerung eine Kurve \downarrow entstehen, die in einem Punkte

¹ D. h. wenn sein Gehalt gefallen ist unter 3.4—3.3 bis zu 1.5—1.3, dann kann er sich immer wiederwässern bis zu ± 3.6 unter gesättigter Dampfspannung.

von $Z\downarrow$, zwischen O und O_1 auskommt. Drei solcher Kurven, zwei der Wiederwässerung ($a\ b$), eine der Wiederentwässerung ($b\ c$), sind bestimmt worden und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.¹ Das Gleichgewicht wurde auf diesen Zwischenkurven immer innerhalb 2—3 Tagen erreicht; für jede dieser kleinen Kurven wurden 4 oder 6 (in den Figuren 2 und 3 angegebenen) Punkte bestimmt, bei Dampfspannungen zwischen 4^2 und 7.2 mm .

V. Einfluss der Modifikation.

Die Hydrogels 1. aus verschiedenen kolloidalen, wässerigen Lösungen (Hydrosols) von Fe_2O_3 , entweder nach GRAHAM, oder nach PEAN DE ST. GILLES, oder nach GRIMAUZ bereitet, 2. aus konzentrierten oder verdünnten wässerigen Lösungen von Ferrisalzen durch ein Alkali bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagen — alle diese Hydrogels besitzen verschiedene Zusammensetzung, und zeigen in ihren Eigenschaften (Dichte, Löslichkeit u. s. w.) kleine Differenzen. Außerdem erleiden sie Modifikationen durch die Zeit, die Temperatur, wenn sie unter Wasser verbleiben, mit Wasser erhitzt werden u. s. w. Bei dem durch Koagulation aus einem Hydrosol entstandenen Gel beobachtete BERTHELOT, daß er eine Reihe von Umsetzungen erleidet — Wasserverlust und Verdichtung — welche von Wärmeentwicklung begleitet sind, die sich ins Unendliche fortsetzen.

Bei diesen Modifikationen nimmt nebst dem Absorptionsvermögen auch die Löslichkeit in Säuren ab.

Auch das gelbe, wasserhaltige Eisenoxyd, nach den Methoden von PHILIPS, MUCK oder TOMMASI bereitet, ist eine amorphe Substanz. Obgleich sie vom Anfang ab im dichteren Zustande ist als die obigen Hydrogels, muß sie jedoch diesen zugezählt werden. Sie bindet das Wasser etwas stärker als der braunrote Gel und erleidet auch allershand Modifikationen.

Die Bestimmungen des Wassergehaltes der auf verschiedene Weise bereiteten und modifizierten Substanzen haben nach verschiedenen Untersuchern (DAVIES, LEFORT, PEAN DE ST. GILLES, WITTSTEIN, SCHAFFNER, MUCK, TOMMASI u. s. w.), keinen anderen Wert, als daß sie vorbeigehenden und zufälligen Zuständen des Kolloids entsprechen.²

¹ In Figg. 2 und 3 sind die Abscissen (Wassergehalt in Molekülen) doppelt so groß genommen als auf Fig. 1. Dadurch kommen die Zwischenkurven deutlicher hervor.

² Siehe die mehr ausführliche Betrachtung in *Recueil* (1888) 7, 106—114.

VII. Modifikation durch die Zeit und durch Verbleiben unter Wasser.

Die Untersuchung der Substanz I, die jetzt 16 Jahre älter geworden war, zeigte ein weiteres Zurückgehen des Absorptionsvermögens an.

	I (in 1882) Mol. H ₂ O	I 6 Jahre älter (1888) Mol. H ₂ O	I 16 Jahre älter (1898) Mol. H ₂ O
Initialgehalt	6.03	5.32	1.75
In Zimmerluft	4.1—4.0	—	1.5—1.4
Im trockenen Raum	1.6	1.05	0.73
An der Luft bei 100° erhitzt	1.3 ⁷	0.81	0.51
Im trock. Raum bei 100° erhitzt, bis konstant	0.96	0.45	—

Die Vergleichung der Isotherme A_{\downarrow} von I 16 Jahre und A_{\downarrow} von V 7 Jahre unter Wasser mit der Isotherme A_{\downarrow} des frisch bereiteten Gels IV (frisch) (siehe Fig. 1) macht ersichtlich, wie stark das Absorptionsvermögen abgenommen hat, sowohl durch das Alter, wie durch langes Verbleiben unter Wasser.

Um die Kurve A_{\downarrow} von IV (frisch) nicht undeutlich zu machen, ist der Kurventeil von V 7 Jahre unter Wasser, der den Dampfspannungen 12²—11 mm entspricht, fortgelassen, so daß diese Kurve auf der Zeichnung erst bei 11 mm anfängt. Der Gehalt bei 12² mm war sehr hoch, ± 11 Mol. H₂O, ähnlich wie der frische Gel, und betrug 4.4 Mol. H₂O bei 11⁶ mm.

Die Kurve A_{\downarrow} von I 16 Jahre fängt bei 9 mm an, denn er enthielt initial 1.73 H₂O, und erhielt bei 9 mm die Zusammensetzung Fe₂O₃ 1.69 H₂O.

Die Entwässerungskurven von I 16 Jahre und von V 7 Jahren unter Wasser sind nicht viel verschieden; der letzte Gel hält bei 0 mm Dampfspannung mehr Wasser zurück, als I 16 Jahre, resp. 1.1 und 0.73 H₂O.

Ihre Kurven Z_{\uparrow} und Z_{\downarrow} fallen für die Dampfspannungen 0—10 mm fast zusammen mit A_{\downarrow} , oder sind nur wenig niedriger. Die Punkte O , O_1 und O_2 sind nach kleineren Gehalten und höheren Dampfspannungen verschoben; die Hysteresis macht sich also erst bei den höheren Dampfspannungen, oberhalb 10 mm, bemerkbar,

und ist bei I 16 Jahre im Verschwinden begriffen, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt. (Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ sind in der Figur 1 fortgelassen.)

Dampf- spannung mm	V 7 Jahre unter Wasser			I 16 Jahre älter geworden		
	$Z\uparrow$ Wieder- wässerung	$Z\downarrow$ Wieder- entwässe- rung	Differenz	$Z\uparrow$ Wieder- wässerung	$Z\downarrow$ Wieder- entwässe- rung	Differenz
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
9	1.5	1.5	0	1.56	1.56	0
10	1.66	1.73	0.07	1.63	1.65	0.02
10^7	1.85	1.95	0.1	1.74	1.77	0.03
11^6	3.02	4.5	1.5	2.23	2.47	0.24
12^2	6.7	7.96	1.3	3.35	3.60	0.18
12^7 (gesättigt)		8.6			3.66 nach 5 Tagen 8.2 nach 3 Monaten	

Wie bei der modifizierten Kieselsäure beobachtet ist, bringt die Modifikation durch die Zeit und durch langes Verbleiben unter Wasser beim Gel von Fe_2O_3 ebenso eine Änderung im Bau hervor, wodurch er bei der höchsten Wasserdampfspannung sehr viel Wasser absorbieren kann, viel mehr als der entwässerte frische Gel vermag, was sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Wiederwässerung.

Dampf- spannung mm	$Z\uparrow$	$Z\uparrow$	$Z\uparrow$
	IV frisch Mol. H_2O	V 7 Jahre unter Wasser Mol. H_2O	I 16 Jahre Mol. H_2O
10	3.55	1.66	1.63
10^7	3.58	1.85	1.74
11^6	3.60	3.02	2.23
12^2	3.62	6.7 (nach 14 Tagen)	3.35
12^7 gesättigt	3.64	8.6 (nach 5 Tagen)	3.66 (nach 5 Tagen) 8.2 (nach 3 Monaten)

Die Zunahme von 3.66 bis 8.2 H_2O bei I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf fand während 3 Monaten ganz regelmäfsig statt. Täglich wurde ungefähr 0.04⁶ Mol. H_2O aufgenommen. Nachher blieb dieser Gehalt von 8.2 H_2O konstant, wie er während 2 Mon. beobachtet wurde.

Auch der noch nicht entwässerte Gel I 16 Jahre, der einen Wassergehalt von $1.74 \text{ H}_2\text{O}$ besaß, absorbierte im gesättigten Wasserdampf soviel Wasser, daß er enthielt:

Nach 6 Tagen $3.66 \text{ H}_2\text{O}$
und dann nach $5\frac{1}{4}$ Monaten durch Aufnahme von
 $\pm 0.04 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ täglich¹ $8.9 \text{ H}_2\text{O}$.

Dieser Gehalt von $8.9 \text{ H}_2\text{O}$ blieb während 2 Monaten konstant. Merkwürdig ist es, daß dieser sehr hohe (in gesätt. Wasserdampf erhaltene) Gehalt von 8.2 und $8.9 \text{ H}_2\text{O}$ bei 12^2 mm Dampfspannung wieder mit konstanter Geschwindigkeit auf $3.6 \text{ H}_2\text{O}$ zurückkam. Diese Verdampfung fand jedoch in viel kürzerer Zeit statt als für die Absorption (von 3.6 bis 8.2 und $8.9 \text{ H}_2\text{O}$) nötig gewesen war, und zwar neunmal kürzer für die eine Probe, siebenmal für die andere. Daß dieses Verhältnis bei beiden Proben nicht dasselbe war, liegt wohl daran, daß die Menge der Substanz der zweiten Probe größer war.

Da die tägliche Wasserabsorption von I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf (nachdem er in wenigen Tagen den Gehalt von $3.66 \text{ H}_2\text{O}$ erreicht hatte) während 5 Monaten eine fast konstante war, so muß diese Vermehrung des Absorptionsvermögens sehr langsam durch die Wasserdampfspannung von 12^7 mm bei 15^0 im Gel hervorgerufen werden, wie sie unter 12^2 mm wieder mit konstanter jedoch viel größerer Geschwindigkeit verloren geht.

Bei frischem Gel, wenn er (bei 15^0) ganz oder teilweise entwässert ist, fand dieser Prozeß nicht statt, denn der Gehalt erreicht bei 11 mm schon $3.6 \text{ H}_2\text{O}$ und steigt fast nicht mehr unter gesättigter Dampfspannung. Bei dem entwässerten Gel V (7 Jahre unter Wasser) dagegen vollzieht er sich in wenigen Tagen, wie die Zahlen: $6.7 \text{ H}_2\text{O}$ in 14 Tagen bei 12^2 , und $8.6 \text{ H}_2\text{O}$ in 5 Tagen bei gesättigter Dampfspannung, in vorstehender Tabelle anweisen.

Die Modifikation, durch Zeit und durch Verbleiben unter Wasser hervorgebracht, bringt also den Zustand des Hydrogels dem Grenzfall näher, den ich bei der Kieselsäure nachgewiesen habe.²

Merkwürdig ist es, daß die große Zunahme des Absorptionsvermögens unter den höchsten Dampfspannungen bei I 16 Jahre einige Monate erheischte, und bei V 7 Jahre unter Wasser nur einige

¹ Variierend zwischen 0.033 und 0.06 .

² I. Abhandlung S. 286, 310—311, und die Kurve A auf der schematischen Figur 4, S. 356.

Tage. Das weist auf Verschiedenheiten im Bau, die wir allerdings nicht erklären können, hin.

Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Entstehen von Hohlräumen bei der Entwässerung von V (7 J. u. W.), das nicht oder nur spärliche Entstehen derselben bei IV (frisch), und das Nichtentstehen derselben bei I 16 Jahre damit zusammenhängt. Der Gel, welcher Hohlräume besitzt, absorbiert die große Menge von reichlich $8\frac{1}{2}$ Mol. H_2O bei höheren Dampfspannungen in kurzer Zeit; der Gel, der die Hohlräume nicht hat, absorbiert diese Menge Wasser erst unter der höchsten Dampfspannung in einem Zeitraum von Monaten, und zwar mit konstanter Geschwindigkeit.

Die nach PHILIPS bereitete gelbe Modifikation des kolloidalen Eisenoxyds ist dichter als die rote. Das ihr Absorptionsvermögen ein anderes ist, habe ich früher bewiesen;¹ sie hält an der Luft bei 15° weniger, jedoch bei höheren Temperaturen (bis zu 200° ungefähr) mehr Wasser zurück, als die rote.

VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft.

Es kann jetzt erklärt werden, wie zufälligerweise für einen Hydrogel, der an der Luft getrocknet ist, bei gewöhnlicher Temperatur eine Zusammensetzung gefunden wird, die einer einfachen ganzen Zahl von Mol. H_2O entspricht (z. B. $4H_2O$). Man bekommt bei verschiedenen Präparaten, selbst wenn sie nach derselben Methode frisch bereitet sind, verschiedene Zusammensetzung.

(Siehe die Tabelle auf S. 201.)

Ich erhielt also bei frischen Gels einen Gehalt zwischen 4.0 und $4.8H_2O$, nach längerer Zeit. Jedoch muß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht stark variieren, soll die Zusammensetzung annähernd konstant bleiben.

Es wurde am 2. August eine Probe von IV (frisch) (Nr. 10) gegen den Luftstaub geschützt an die Luft gestellt, und während fast 8 Monaten täglich gewogen, und der Stand eines Hygrometers (von KLINKERFUES) täglich beobachtet. Der initiale Gehalt des ausgepressten Gels war $18.6H_2O$. Die Tabelle II giebt eine Übersicht des Entwässerungsganges, welcher sich in drei Perioden zerteilen läßt.

¹ Siehe die Tabelle in *Recueil* 7, 113.

An der Zimmerluft ausgesetzt.

Versuchssubstanz	Initialer Gehalt Mol. H ₂ O	Täglicher Wasserver- lust regel- mäßig ab- nehmend	Täglicher Wasserver- lust unregel- mäßig ab- nehmend*	Gewicht ab- nehmend und zunehmend mit der Abnahme und Zunahme der Luftfeuchtig- keit
		Gehalt (Mol. H ₂ O) abgenommen	Gehalt (Mol. H ₂ O) abgenommen	Gehalt (Mol. H ₂ O) schwankend zwischen
IV Frisch bereitet, aus- gepresst	18.6	bis zu 5.4 in 9 Tagen	von 5.4—4.6 in 3 Monaten	4.6 und 4.5 während 3 Monaten
I Präparat aus einer chemischen Fabrik	6.0 ³	bis zu 5.0 ⁶ in 5 Tagen	von 5.0 ⁵ —4.2 ⁸ in 2 Monaten	4.2 und 4.0 ⁶ während 2 Monaten 4.0 nach 1 Jahr
II Frisch bereitet, aus- gepresst zwischen Filterpapier	5.4 ³	bis zu 4.4 in 12 Tagen	von 4.4—4.2 in 2 Monaten	4.2 und 4.1 während 2 Monaten
III Frisch bereitet, aus- gefroren und aus- gepresst zwischen Filterpapier	7.4	bis zu 4.8 in 1 Monat	—	—
I 16 Jahre alt	1.7	—	—	1.6 und 1.5
V 7 Jahre unter Wasser	± 33.0	bis zu 1.6 ⁴ in 4 Tagen	—	1.6 und 1.5

* Unregelmäßig, weil bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wieder Wasserdampf absorbiert wird.

Vom 2.—11. August (1. Periode) verdampft das Wasser mit regelmäßig abnehmender Geschwindigkeit von 18.6—5.4 H₂O.

In der 2. Periode von 42 Tagen (von der 2. bis zur 7. Woche) wurde der Verlust unregelmäßig, denn an 9 verschiedenen Tagen überwog die Aufnahme von Wasser aus der Luft den Verlust infolge einer Steigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an diesen Tagen. Indessen fiel der Gehalt bis 4.64⁵ H₂O.

In der 3. Periode von der 7. Woche bis zur 31. Woche (der Versuch wird fortgesetzt) wurde mit jedem Steigen des Hygrometers

eine Zunahme des Gehaltes, mit jedem Fallen des Hygrometers eine Abnahme des Gehaltes, beim Stillstand des Hygrometers ein Stillstand des Gehaltes beobachtet.¹ In den ersten 55 Tagen dieser Periode war:

der höchste Gehalt . . . 4.65⁶, beim Hygrometerstand 86°,
 der niedrigste Gehalt . . . 4.58⁰, „ „ 69°,
 indem der Hygrometerstand im Mittel² betrug . . . 78².

Die Zusammensetzung des Gels war nach 55 Tagen scheinbar konstant geblieben, denn zufälligerweise war die Summe der Verluste an 26 Tagen (0.24⁴ H₂O) der Summe der Zunahme an 27 Tagen (0.21² H₂O) fast gleich. Da jedoch in den folgenden 19 Tagen der niedrigste Gehalt 4.54⁴ betrug bei 70°, und in den darauffolgenden 35 und 57 Tagen:

	35 Tage	57 Tage
der höchste Gehalt war	4.57 ² bei 82°,	4.50 ⁸ bei 78°
der niedrigste „ „	4.45 ⁶ bei 65°,	4.28 ¹ bei 55°

so fand doch noch eine fortwährende kleine Abnahme statt, die den wiederholten, kleinen Abnahmen der Luftfeuchtigkeiten, wenigstens größtenteils, zuzuschreiben sind. Denn nach jeder dadurch erfolgten Erniedrigung des Gehaltes stellt eine Steigung der Luftfeuchtigkeit den früheren Wassergehalt nicht wieder her. Dies entspricht daran, daß die Kurve A nicht umkehrbar ist.

Um den Einfluß von höheren Dampfspannungen kennen zu lernen, wurde der Gel der Wiederwässerung ausgesetzt. Sein Gehalt war 4.55⁴ bei ± 9 mm und wurde:

¹ Zum Beispiel:

		Hygrometer (Klinkerf.)	Gehalt Mol. H ₂ O
4 Tage	2. — 5. Jan.	80° konst.	4.55 ⁴ konst.
2 „	10. — 11. „	82° „	4.56 ⁴ „
2 „	23. — 24. „	76° „	4.50 ⁶ „
1 Tag	25. „	68	4.47 ⁹
1 „	27. „	62	4.47 ⁰
1 „	30. „	68	4.47 ⁹

² Erhalten durch Teilung der Tagezahl in die Summe der täglich beobachteten Hygrometeranzeigen. Dieser Mittelwert ist also nicht genau, jedoch für den Zweck brauchbar.

bei 10 mm . .	4.59 ⁷ Mol. H ₂ O,
„ 10 ⁷ mm . .	4.63 ⁵ „ „
„ 11 ⁶ mm . .	4.72 ⁴ „ „
„ 12 ³ mm . .	4.83 „ „

Da nun der Feuchtigkeitsgrad der Zimmerluft wohl nie über 10⁷ mm steigt, so könnte also der Wassergehalt des Gels nach Erreichung des Gehaltes von 4.55 H₂O bei ± 9 mm nie über 4.63 steigen. Nachher, als der Gehalt allmählich auf 4.45 H₂O gefallen war, konnte eine gleiche Steigung der Feuchtigkeit den Gehalt nicht mehr erhöhen auf ± 4.63 H₂O, sondern nur auf ± 4.53 u. s. w.

Senkt sich der Feuchtigkeitsgrad auf 70—60° (Hygrom. Klinkerf.), welcher ungefähr einer Dampfspannung von 8⁵—7⁵ mm entspricht, und bleibt derselbe lange genug erhalten, dann kann der Gel noch abnehmen zu einem Gehalt von 4.2 bis 4 H₂O, denn ich erhielt:

für IV frisch (Nr. 7) bei 7.2 mm . . .	4.44 H ₂ O,
welche Menge in 2 Monaten abnahm bis	3.96 „
und dann 3 ¹ / ₂ Mon. fast konstant blieb,	
denn er verlor nicht mehr als . . .	0.07 „

Hat der Gehalt abgenommen bis zu 4.0, dann wird er bei Steigung der Feuchtigkeit z. B. bis zu 10 mm Dampfspannung nur bis zu $\pm 4.0^5$ steigen.

Da nun der mittlere Feuchtigkeitsgehalt in dieser Zeit wenig variierte (76°, 78°.2, 76.4°, 77°), nicht höher stieg als 83°, nicht niedriger als 66° in der 2. Periode und 65° in der 3. (I, II, III), so ist es begreiflich, daß die Differenzen des Gehaltes nicht mehr als 0.2 H₂O betrugen. In der 3. Periode IV jedoch war zuletzt der niedrigste Stand 55°, der Stand im Mittel 68. Da fiel der Gehalt noch 0.17⁷ H₂O. Der Gel hatte noch nicht den Gleichgewichtsgehalt erreicht, der dem niedrigsten Feuchtigkeitsgrad der Luft entspricht, welcher er ausgesetzt gewesen ist. Dazu müßte er offenbar längere Zeit unter dieser Spannung verbleiben. Ein Gehalt von ± 4.0 H₂O ist also eine sehr wahrscheinliche Grenze der Zusammensetzung, die nach einigen Monaten an der Luft erreicht wird und sich mit kleinen Variationen lange erhalten kann. Wenn jedoch das Hygrometer unter 60° sinkt und lange darauf verbleibt, dann muß der Gehalt auch unter 4 H₂O sinken.

SPRING teilt nicht mit, wie er seine Versuchssubstanz (43 g) aufbewahrt hat. Die meinige betrug 2.75 g und war in einer dünnen Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet. Nach 72 Tagen fand SPRING seine Substanz konstant, der Zusammensetzung Fe₂O₃, 3.97 H₂O

entsprechend. Nach 5 Monaten fand er an einem Tage Fe_2O_3 , $4.0\ 2\text{H}_2\text{O}$.

Wahrscheinlich hat SPRING die Masse nicht in einer dünnen Schicht der Luft ausgesetzt, und hat der Feuchtigkeitsgehalt der Luft keine grossen Schwankungen erfahren. Und so ist es begreiflich, daß er nach 5 Monaten keine Gewichtsänderung konstatierte.

IX. Einfluß der Temperatur.

Auch bei Temperaturen über 15° zeigt der Hydrogel von Fe_2O_3 alle Eigenschaften einer amorphen Substanz. 1. Er stellt sich bei jeder Temperatur ins Gleichgewicht mit der Dampfphase, wie ich früher bestimmt habe für 3 Temperaturen, 52° , 100° , 150° , und 3 Dampfspannungen (gesättigt — an der Luft — im trockenen Raum) bei der Probesubstanz I 6 Jahre.¹ 2. Er verliert kontinuierlich Wasser bei einer kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur.² 3. Die Abnahme des Wassergehaltes bei konstanter Temperatur findet mit abnehmender Geschwindigkeit statt, so daß mehrere Stunden nötig sind, um sich einem Grenzwert³ anzunähern. 4. Die Erhitzung bringt eine bleibende Modifikation im Gel hervor, wodurch das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird; denn je nach dem der Gel länger bei derselben Temperatur oder höher erhitzt ist, um so weniger Wasser absorbiert er nachher und hält es bei abnehmender Dampfspannung schwächer zurück (siehe die Tabelle XVII auf Seite 145 der III. Abhandlung). 5. Bei Glühhitze wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben.

Auch bei der Erhitzung kommt ans Licht, daß die verschiedenen Gels einen verschiedenen Molekularbau besitzen müssen, weil eine gleiche Erhöhung der Temperatur eine verschiedene Wirkung auf

¹ Siehe *Recueil* 7, 111.

Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3 .

Temp.	Unter ges. Dampfsp.	In der Zimmerluft	Im trockenen Raum
15°	± 3.6	—	{ 1.12 (nach 2 Tagen) 1.05 (nach 9 Tagen)
52°	2.5 (nach 25 Stunden)	—	0.95 (nach 10 Stunden)
100°	1.15 (nach 7 Stunden)	0.81 (nach 3 Stunden)	0.45 (nach 5 Stunden)
150°	—	0.49 (nach 2 Stunden)	0.42 (nach 2 Stunden)

² Siehe *Z. anorg. Chem.* 18, 144, III. Abhandlung, Tabelle XVI, wo der Gehalt bei 7 Temperaturen jedesmal nach ± 3 Stunden Erhitzung angegeben ist.

³ Siehe *Recueil* 7, die Tabelle oben auf S. 112 und 113.

e Konsistenz und die Farbe hat. So erhält nach der Glühhitze r Gel IV (frisch) eine dunkle, rotbraune Farbe, um so dunkler, nachdem er vorher weiter entwässert ist (bei 15°). Nach Entässerung bis 0° erhält er eine noch dunklere Farbe. Beim Feinreiben wird die Farbe heller; er zeigt sich dabei sehr hart. Jedoch st er sich in kalter, starker Salzsäure etwas leichter, als die folgenden Gels.

V 7 Jahre unter Wasser hat eine rote Farbe, bildet zusammenstufende Stücken mit glatter Oberfläche und läßt sich viel leichter inreiben, als IV (frisch). Die Farbe wird dabei orangerot.

I 16 Jahre hat eine schöne rote Farbe mit einem Stich ins armosinrote, ist sehr fein verteilt und sanft; er bietet beim Reiben i Mörser keinen Widerstand.

X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3 , krystallinisch.

Ich verweise darauf, daß ich mit Herrn E. KLOBBIE¹ ausführlich mitgeteilt habe, wie damals noch kein Übergang des Hydrogels ein chemisches Hydrat (mit 1, 2, 3 oder mehr Mol. H_2O) betrachtet war, jedoch daß es uns gelungen ist, aus den hexagonalen Krystallen von Natriumferrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, eine Umsetzung in ein Monodrat zu erhalten, welches:

1. Wasserdampf nicht absorbiert (nicht hygroskopisch);
2. bis $\pm 60^\circ$ seine Zusammensetzung erhält; bei 100° hat es sich kein $\frac{1}{10}$ Mol. Wasser abgegeben;
3. krystallinisch ist. Die Krystalle haben ihre Durchsichtigkeit und ihr Polarisationsvermögen erhalten.

Es hat also eine krystallinische Beschaffenheit und ist zwischen gewissen Temperaturgrenzen unabhängig von der Dampfspannung r Gasphase und von der Temperatur.

Ich mache hier aufmerksam darauf, daß, weil die Ersetzung rch Wasser nur langsam stattfindet und die Krystalle dabei stets rchsichtig und polarisierend bleiben, wahrscheinlich hier ein Fall n Mischkrystallen vorliegt; nämlich von $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$ mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. e Ersetzung geht mit abnehmender Geschwindigkeit, und es hält awer, das letzte $\frac{1}{10}$ des Moleküls Na_2O durch H_2O gänzlich zu bstituieren, so daß der Krystall reines $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ geworden ist.

¹ Journ. pr. Chem. (1892) 46, 497.

Der in der Natur vorkommende krystallinische G \ddot{o} thit ist ein chemisches Monohydrat, das bis zu ± 280 unabh \ddot{a} ngig von der Temperatur und der Gasphase ist.¹

XI. Zusammenfassung.

Die Isotherme bei 15° der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung des Hydrogels von Fe₂O₃, aus einer verdünnten Ferri-lösung durch Ammoniak abgeschieden, ist bestimmt worden, sowohl 1. vom frisch bereiteten, als 2. vom lufttrockenen und viele Jahre alt gewordenen, und 3. vom lange unter Wasser verbliebenem Hydrogel.

Diese Isothermen sind denen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich.

Der Hydrogel zeigt die Eigenschaften der amorphen, speziell der kolloidalen Substanzen; er bildet kein chemisches Hydrat, sondern sein Wassergehalt ist kontinuierlich abh \ddot{a} ngig 1. von dem Molekularbau, den er bei der Bereitung erhalten hat, und den Modifikationen, die er bei der Entwässerung, oder durch die Zeit, durch die Einwirkung von Wasser, durch Erhitzung u. s. w., erlitten hat, 2. von der Konzentration der Gasphase, 3. von der Temperatur.

Die Erscheinungen einer Hysteresis bei der Wieder- und Wiederentwässerung und das Entstehen von Hohlräumen, die Gase verdichten, sind beobachtet wie früher bei der Kieselsäure.

Es hat sich wieder herausgestellt, da \ss in einer amorphen (kolloidalen) Substanz keine Ruhe herrscht, sondern da \ss eine fortwährende Änderung im physikalischen Molekular-Zustande und demzufolge auch in der Zusammensetzung stattfindet. Diese Änderung ist eine sehr langsame bei der gewöhnlichen Temperatur, und wird bei Zunahme der Temperatur beschleunigt.

Wenn ein Gehalt von genau 4H₂O beim Liegen an der Luft, oder wenn sonst eine einfache Zahl von Wassermolekülen, wie bei einem chemischen Hydrat, beobachtet ist, so ist diese Zahl nur eine zufällige.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1892) 46, 521—522.

Leiden, Anorganisches Laboratorium der Universität, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1899.

Fig. 1.

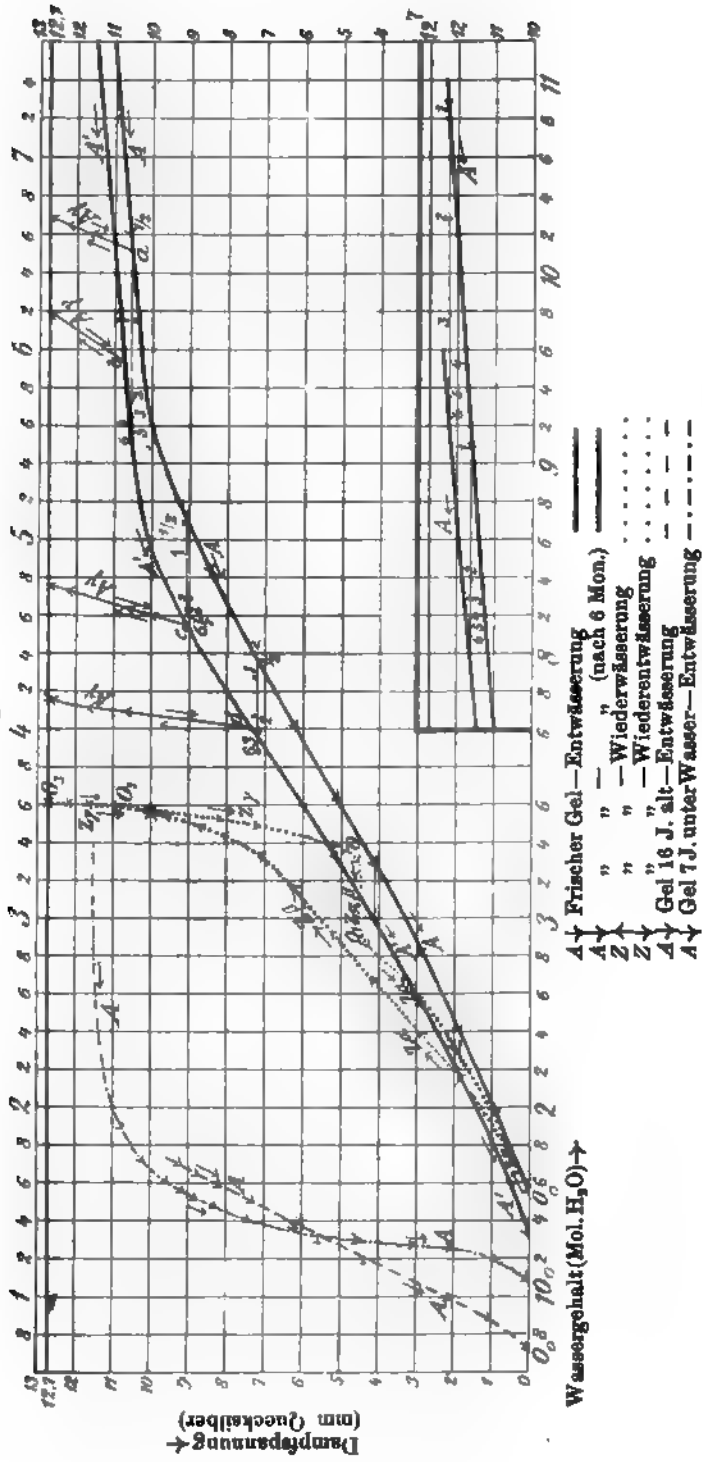
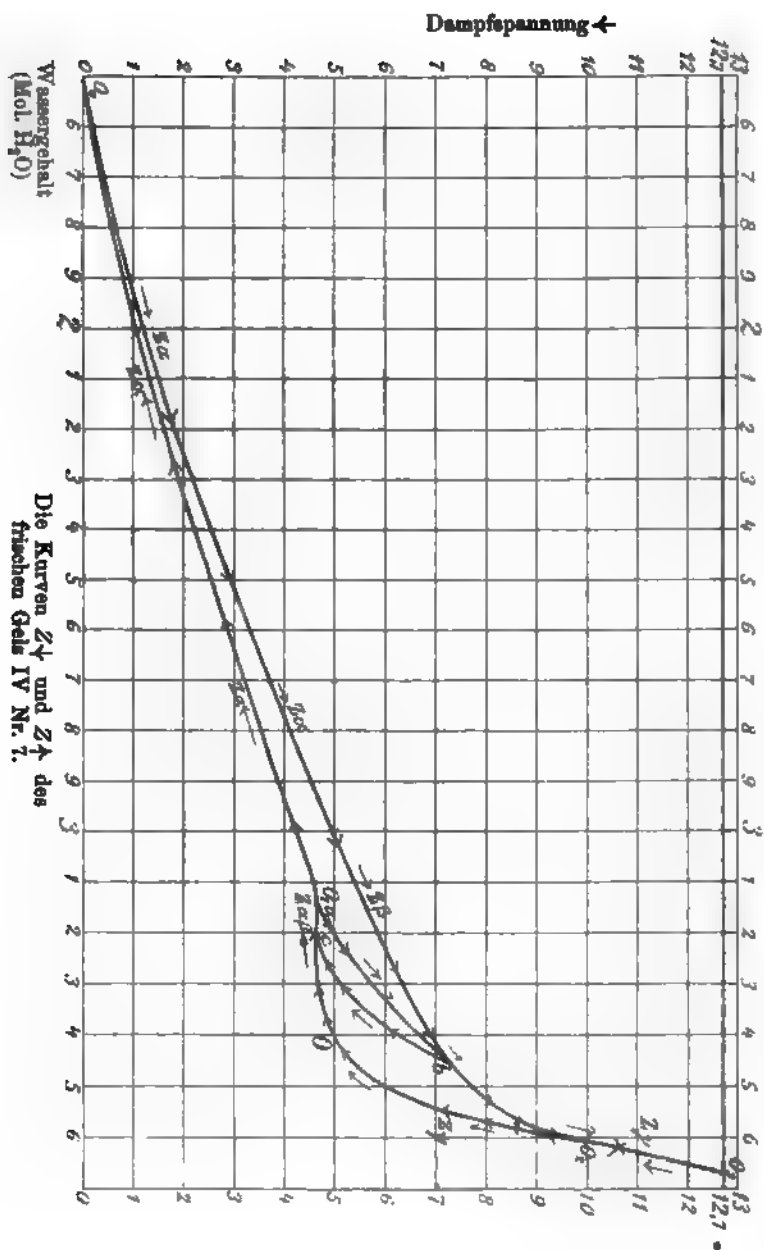


Fig. 2.



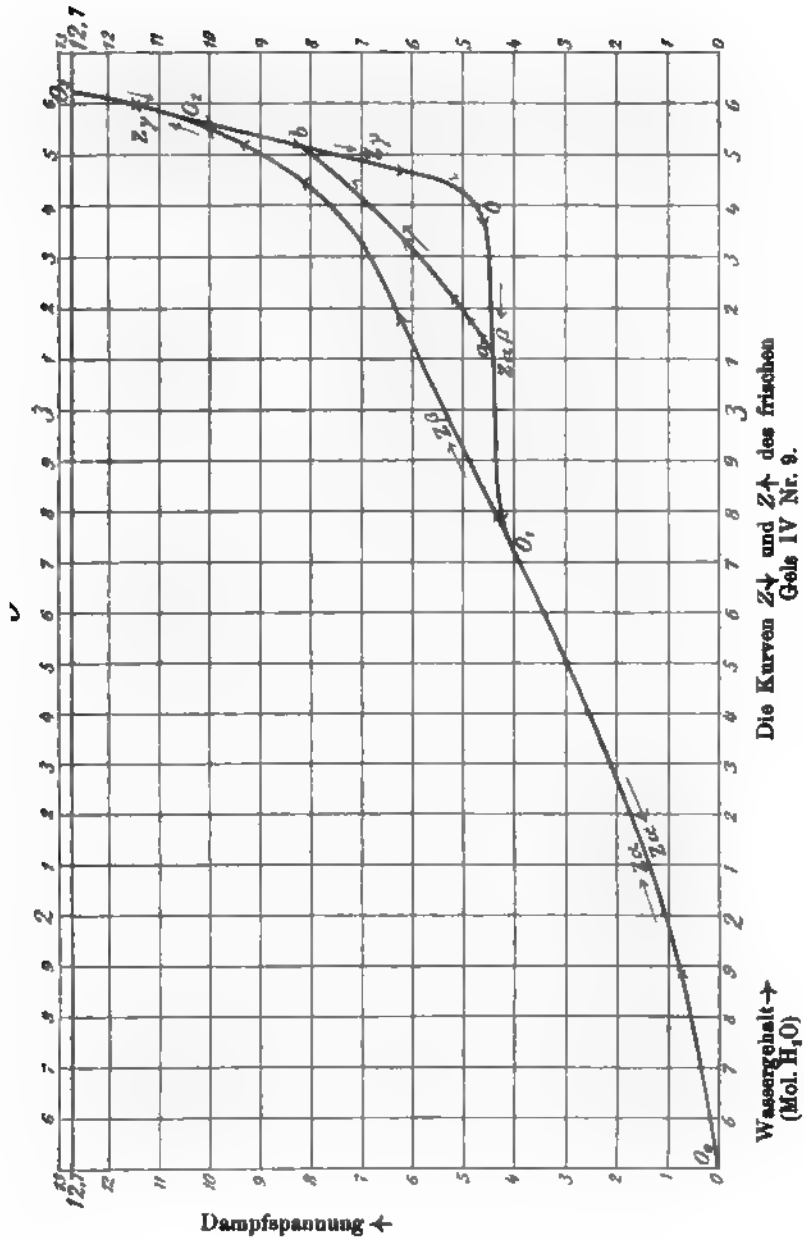


Tabelle I.

Wasserverlust des Gels IV (frisch) Nr. 3 unter 10.6 mm Dampfspannung

Bei diesem Versuch war 1 mg = ungefähr 0.01 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3

Täglicher Verlust in mg		Wöchentl. Verlust in mg		mg täglich
1. Woche	251	4. Woche	$10^4 = 4 \times$	2.6
	236		$6^3 = 3 \times$	2.0 ⁷
	200			
	197	Zusammen	$16^6 = 7 \times$	2.3 ⁷
	174	5. Woche	$2^8 = 2 \times$	1.4
	142		$8^8 = 5 \times$	1.7 ⁶
	54			
2. Woche	72	6. bis 13. Woche	$12^6 = 7 \times$	1.8
	38		$5^6 = 7 \times$	0.8
	25		$4^3 = 7 \times$	0.6
	13		$4^9 = 7 \times$	0.7
	12		$4^4 = 7 \times$	0.6 ³
	9		$1^6 = 7 \times$	0.2 ³
	7		$2^4 = 7 \times$	0.3 ⁴
3. Woche	5 ⁴		$0^6 = 7 \times$	0.08 ⁵
	5 ³			
	4 ⁴			
	3 ⁴			
	7 ⁶ (3 Tage)			

Halbmonatl. Verlust in mg		mg täglich	Monatlicher Verlust in mg		mg täglich
14. und 15. Woche	$2.0^8 = 14 \times$	0.1 ⁶	16.—19. Woche	$1.1 = 28 \times$	0.04
			20.—23. „	$2.3 = 28 \times$	0.08
			24.—27. „	$1.4 = 28 \times$	0.05
			28.—32. „	$2.2 = 35 \times$	0.06

Diese letzten monatlichen Verluste sind in Wirklichkeit geringer, denn sie müssen zum Teil einem Verluste bei der Wägung zugeschrieben werden, weil die Dampfspannung der Luft dabei etwas geringer war als 10.6 mm.

In die Zimmerluft gestellt.

Das Zimmer lag nach Norden.

Bei diesem Versuche entsprachen 100 mg 1 Mol. H₂O auf 1 Mol. Fe₂O₃.

Zahl der Tage	Wasserverlust Mol. H ₂ O	Wasseraufnahme Mol. H ₂ O	Stillstand Tage	Wassergehalt Mol. H ₂ O	Stand des Hygrometers			Temperaturwechsel zwischen
					höchster	niedrigster	im Mittel	
2. August				18.6				18°
1. Periode 2.—11. Aug. 12. August	Kontinuierl. abnehmend Null	Null	1	18.6—5.4° 5.4°	80	79	79.8 80	18°—16° 17°
2. Periode 12. Aug. bis 24. September	Unregelmäßig An 32 Tagen zusammen —0.94	Unregelmäßig An 9 Tagen zusammen +0.19	1	24. September 4.64°	83	66	76	22°—17°
3. Periode I 24 Sept. bis 18. November	An 26 Tagen zusammen —0.24°	An 27 Tagen zusammen +0.212	2	höchster 4.65° niedrigster 4.58°	86	69	78°	16°—11°
3. Periode II 18. Nov. bis 7. Dezember	An 11 Tagen zusammen —0.17°	An 6 Tagen zusammen +0.11°	2	4.60° 4.54°	80	70	76°	13—10 ¹ / ₂ °
7.—20. Dez.	Bei höheren Dampfspannungen, 10°, 11°, 12°, 12° mm ausgesetzt. Am 21. Dezember wieder an die Luft gestellt.							
3. Periode III 20. Dezember bis 24. Januar	An 14 Tagen zusammen —0.12°	An 11 Tagen zusammen +0.09°	10	4.57° 4.45°	82	65	77°	12°—6 ¹ / ₂ °
3. Periode IV 24. Januar bis 22. März	An 33 Tagen zusammen —0.48°	An 16 Tagen zusammen +0.16	8	4.50° 4.28°	78	55	68	12°—7°

Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure.

Von

LOUIS CLEVELAND JONES.¹

Wenn Borsäure und Mannit in Lösung miteinander gemischt werden, so entsteht eine eigentümliche Verbindung von stark sauren Eigenschaften. Diese Verbindung zersetzt Karbonate und ihr saurer Geschmack — der dem der Citronensäure vergleichbar ist — ist viel stärker als der Geschmack von Borsäure allein. MAGNANINI² hat gefunden, daß das Produkt solcher gemischten Lösungen von Borsäure und Mannit grössere elektrische Leitfähigkeit und einen niedrigeren Gefrierpunkt zeigt, als eine ähnliche molekulare Lösung von den beiden Substanzen allein. Auch andere mehrwertige Alkohole und einige organische Säuren zeigen diese merkwürdige Eigenschaft, sich — unter Erhöhung der sauren Eigenschaften der Lösung — mit Borsäure chemisch zu vereinigen; doch alle in einem geringeren Masse als Mannit. Diese Reaktion zwischen Borsäure und mehrwertigen Alkoholen haben THOMSON,⁴ BARTHE⁵ und JÖRGENSEN⁶ benutzt, um Methoden für die volumetrische Bestimmung der Borsäure auszuarbeiten. Glycerin wurde in dieser Weise angewandt, indem es mit Borsäure eine Verbindung bildet, die hinreichend sauer ist, um bei Anwendung eines empfindlichen Indikators eine saure Reaktion zu geben und die Titration mit Alkali zu ermöglichen. HÖNIG und SPITZ⁷ zeigten, daß bei der Methode von JÖR-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Gazz. Chim.* 20, 428—440 und 21, 134—145.

³ KLEIN, *Journ. Pharm. Chim.* 4, 28; LAMBERT, *Compt. rend.* 108, 1016 bis 1017.

⁴ *Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 432.

⁵ *Journ. Pharm. Chim.* 29, 168.

⁶ *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 549.

⁷ *Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 549.

GENSEN eine sehr große Glycerinmenge angewendet werden muß, um zu verhindern, daß die Lösung mit Phenolphthalein alkalische Reaktion zeigt, bevor alle Borsäure nach der folgenden Gleichung neutralisiert ist: $2\text{NaOH} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{NaOBO} + \text{H}_2\text{O}$. Ferner zeigten sie, daß die Lösung bei Gegenwart von Karbonaten gekocht werden muß, um die Bikarbonate zu zerstören, wobei das Entweichen von Borsäure durch die Anwendung eines Rückfluskkühlers verhindert werden kann, und daß Kieselsäure nach der BERZELIUS'schen Methode entfernt werden muß. Hierauf muß die Lösung unter Anwendung von Methylorange neutralisiert werden, bevor mit der Titration der Borsäure begonnen werden kann.

VADAM¹ verwendet bei der Bestimmung der Borsäure in Butter Mannit, welches nach seinen Erfahrungen mit Lakmus einen schärferen Farbumschlag giebt als Glycerin. Nach diesem Verfahren wird zunächst die zu analysierende Borsäurelösung unter Anwendung von Lakmus mit Natriumhydroxyd neutralisiert; dann wird Mannit (1—2 g) hinzugefügt, wodurch wieder eine saure Reaktion infolge der Vereinigung mit der in Lösung befindlichen freien Borsäure entsteht, und schließlich wird bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumhydroxyd titriert.

Keine der genannten Glycerinmethoden giebt nach meiner Erfahrung Resultate, die mehr als annähernd stimmen. Die schwach sauren Eigenschaften der Borsäure, die Einwirkung der Kohlensäure (die nur schwer zu entfernen ist) auf alle organischen Indikatoren, die hinreichend empfindlich sind, um bei der Borsäure angewendet werden zu können, schließlich die Schwierigkeit, eine karbonatfreie Normalalkalilösung zu beschaffen, zusammen mit den Verlusten, die bei Gegenwart von Kieselsäure eintreten und dem Mangel einer passenden Methode, die letztere zu entfernen, alle diese Umstände haben bisher die Ausarbeitung einer exakten titrimetrischen Borsäurebestimmungsmethode verhindert, so daß für eine genaue Trennung und Bestimmung dieses Körpers nur die Methode von GOOCH² existierte, bei welcher die Borsäure abdestilliert und mit Calciumoxyd gewogen wurde; dies Verfahren aber ist sehr langwierig und erfordert viel Sorgfalt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit aus

¹ *Journ. Pharm. Chim.* [6] 8, 109—111.

² *Amer. Chem. Journ.* 9, 23—33; MOISSAN, *Compt. rend.* 116, 1087; KRAUT, *Zeitschr. anal. Chem.* 36, 165; MONTEMARTINI, *Gazz. Chim. Ital.* 28, 1, 344.

diesem Laboratorium¹ ist zum Auffangen der Borsäure an Stelle des Calciumoxyds Natriumwolframat empfohlen worden. Der ganze Prozeß ist jedoch einer der diffizilsten in der ganzen analytischen Chemie und aus diesem Grunde war eine einfache, schnell ausführbare und zu gleicher Zeit genaue Methode zur Bestimmung der Borsäure sehr wünschenswert. Der erste Schritt zur Auffindung einer derartigen Methode mußte darin bestehen, daß man eine einfache Herstellungsweise und genaue Titerstellung der zur Titration der Borsäurelösung benutzten Normalalkalilösung vermittelte. Diese Bedingungen sind leicht zu erreichen durch die Anwendung des von KÜSTER² vorgeschlagenen Verfahrens. Dieser Chemiker fand bei einer ausgedehnten Untersuchung über die analytischen Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Alkali und Alkalikarbonat in Lösung, daß sowohl Phenolphthalein als auch Methylorange merklich empfindlich gegen Kohlensäure sind, daß jedoch nach der Entfernung dieses Körpers durch Fällung mit Baryumchlorid nach der Methode von WINKLER³ das zurückbleibende freie Alkali mit großer Genauigkeit unter Anwendung von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure titriert werden kann.

Wenn die Schwierigkeit, die durch die Gegenwart der Kohlensäure verursacht wird, überwunden werden kann, und wenn die Acidität der Borsäure sich so steigern läßt, daß man bei Anwendung eines hinreichend empfindlichen Indikators genau den Neutralitätspunkt mit kaustischem Alkali erreichen kann, wenn außerdem die stärkere Säure an das Alkali gebunden werden kann, während die Borsäure allein frei bleibt, so ist es ohne weiteres klar, daß eine volumetrische Bestimmung der Borsäure möglich ist. Versuche haben nun gezeigt, daß durch Baryumchlorid die Kohlensäure entfernt werden kann, und daß aus Mannit und Borsäure eine gegen Phenolphthalein stark saure Verbindung entsteht.

Um die Borsäure allein in freiem Zustande zu erhalten, sind viele Versuche gemacht worden. GLADDING,⁴ THADDEEFF⁵ und ROSENBLADT⁶ isolierten die Borsäure durch Destillation mit Methylalkohol und einer nicht flüchtigen Säure. Es wurden verschiedene Indi-

¹ GOOCH und JONES, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 34.

² *Z. anorg. Chem.* 13, 124—150.

³ „Maßanalyse“.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 4, 568.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* 34, 9, 568.

⁶ *Zeitschr. anal. Chem.* 24, 18.

katoren, die theoretisch mit Borsäure nicht reagieren sollten, angewandt, um die Neutralisation der stärkeren Säure anzuzeigen. HÖNIG und SPITZ¹ und THOMSON² benutzen Methylorange, MORSE und BURTON³ Tropaeolin o, während VADAM⁴ Lakmus anwendete. Alle diese Indikatoren aber erwiesen sich bei der Untersuchung als mehr oder weniger empfindlich gegen eine Lösung von Borsäure. Dagegen habe ich in der wohlkannten Reaktion, nach welcher eine stärkere Säure regelmäßig aus einem Gemisch von Jodid und Jodat Jod frei macht, eine Lösung dieser Schwierigkeit gefunden. Wenn Jodid und Jodat im Überschuss vorhanden sind, so wird die ganze vorhandene freie Säure neutralisiert und die entsprechende Menge von Jod frei gemacht und zwar nach der folgenden Gleichung: $5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3J_2$. Dieses freie Jod kann durch Natriumthiosulfat entfernt werden und man erhält so eine vollkommen neutrale Lösung, weil nur neutrale Salze, Jodid, Jodat und Tetra-
thionat vorhanden sind. P. GEORGEVIC's⁵ und FURRY's⁶ Nachweis, daß eine mäßige Menge von Borsäure in Lösung nicht die geringste Einwirkung auf ein Gemisch von Jodid und Jodat ausübt, wurde experimentell verifiziert. Wenn diese Säure daher durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt wird, und das freie Jod durch Thiosulfat zerstört wird, so bleibt sie frei in der Lösung und kann auf eine beliebige Weise titriert werden.

Indem wir dem durch die oben beschriebenen Reaktionen angedeuteten Weg folgten, gelang es uns, eine volumetrische Methode für die Bestimmung der Borsäure aufzufinden. Für die Ausführung der Untersuchungen wurde zunächst eine Borsäurelösung von bekanntem Gehalt hergestellt, indem ungefähr 8 g sorgfältig abgemessenes, wasserfreies Bortrioxyd in 1 Liter Wasser gelöst wurde. Dieses Oxyd war aus einem oft umkrystallisierten Borsäurepräparat durch andauerndes Schmelzen auf dem Gebläse hergestellt. Eine ungefähr 5-norm. Natriumhydratlösung wurde aus dem gewöhnlichen Natriumhydrat des Laboratoriums bereitet. Das in Lösung vorhandene freie Alkali wurde nach dem von KÜSTER empfohlenen

¹ *Z. anorg. Chem.* 18, 549.

² *Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 432.

³ *Amer. Chem. Journ.* 10, 154.

⁴ *Journ. Pharm. Chim.* [6] 8, 109—111.

⁵ *Journ. pr. Chem.* 38, 118.

⁶ *Amer. Chem. Journ.* 6, 341.

WINKLER'schen Verfahren bestimmt, und zwar unter Anwendung von Salzsäure, deren Titer mit Silbernitrat bestimmt war.

Die Methode zur Bestimmung der Borsäure, welche schliesslich festgestellt wurde, ist folgende: Die Lösung wird durch Salzsäure unter Anwendung von Lakmus, deutlich sauer gemacht, worauf 5 ccm einer 10% igen Baryumchloridlösung hinzugefügt wurden. In einem besonderen Gefäß wird sodann soviel eines Gemisches von Kaliumjodat und -jodid mit Stärke gemischt, daß das ausscheidbare Jod mindestens der Menge der freien Säure äquivalent ist; das Jod, welches aus diesem Gemisch im allgemeinen ausgeschieden wird, wird durch eine verdünnte Thiosulfatlösung gerade entfärbt.

Zu der jetzt neutralen Lösung von Jodid und Jodat wird ein Tropfen der zu analysierenden Lösung mit einem Glasstabe hinzugesetzt. Entsteht eine Blaufärbung, so ist die Lösung salzsauer und alle Borsäure ist im freiem Zustande in derselben enthalten. Die anzuwendende Menge von Jodid und Jodat hängt von der Acidität der borsäurehaltigen Lösung ab. Gewöhnlich genügten 10 ccm einer 25% igen Jodidlösung und ebensoviel einer gesättigten Jodatlösung. Irgend welche größeren Mengen von Salzsäure sollten vor dem Zusatz der Jodsalze durch Natriumhydroxyd neutralisiert werden. Nachdem das stärkehaltige Jodid-Jodatgemisch zur Borsäurelösung hinzugefügt ist, wird das ausgeschiedene Jod sorgfältig mit Thiosulfat entfärbt. Ein mäßiger Überschuss von Thiosulfat scheint nicht schädlich zu sein, doch wird in praxi die Jodstärkefarbe am besten deutlich entfärbt, und dann kein weiteres Thiosulfat zugesetzt. Karbonate verhindern einen deutlichen Umschlag der Jodstärkefarbe durch Thiosulfat; aus diesem Grunde soll der Zusatz des Baryumchlorids (5 ccm) vorher erfolgen. Die Mischung von Jodid und Jodat darf erst zu der zu analysierenden Lösung hinzugefügt werden, nachdem dieselbe angesäuert ist, und zwar deswegen, weil bei dem umgekehrten Verfahren in dem Momente, wo der neutrale Punkt bald erreicht ist, bei Zusatz von Säure eine lokale Ausfällung von Jod erfolgt, und die geringe Menge des noch unzersetzten Natriumborats die entstandene Färbung noch nicht wieder aufhebt, so daß der Neutralitätspunkt, der vor der Titration der Borsäure erreicht sein muß, nicht deutlich hervortritt.

Nach der Zerstörung des freien Jods durch Thiosulfat ist die Lösung farblos und enthält nur Stärke, neutrale Chloride, Kaliumtetrathionat, Jodid und Jodat, sowie die gesamte Borsäuremenge im freiem Zustande. Das Karbonat tritt nicht in Reaktion, weil es

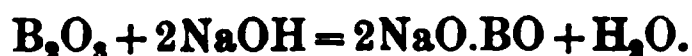
in unlöslichen Zustände als Baryumkarbonat vorhanden ist. Nunmehr fügt man einige Tropfen des Indikators Phenolphthalin hinzu und läßt solange Alkalilauge hinzutreffen, bis starke Rotfärbung vorhanden ist. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Mannit wird die Färbung des Phenolphthaleins aufgehoben und man läßt nun wieder Alkali bis zur schwachen Rotfärbung einfließen, solange, bis beim weiteren Zusatz von Mannit die Färbung stehen bleibt; dann wird abgelesen. Für jede Bestimmung sind etwa 1—2 g Mannit notwendig. Die Bor-Mannitverbindung ist eine hinreichend starke Säure, um reichlich Jod freizumachen; doch scheint diese Reaktion sehr langsam vor sich zu gehen, denn nach 6 Stunden waren erst 50% der theoretischen Jodmenge (B_2O_3 wurde als zweibasische Säure betrachtet) ausgeschieden. Die Verbindung von Borsäure und Mannit setzt in Gegenwart von Jodid und Jodat unmittelbar nur die Hälfte der Jodmenge in Freiheit, welche entstehen müßte unter der Annahme, daß B_2O_3 als zweiwertige Säure resp. in der Form von Metaborsäure $HO\cdot BO$ wirkt. Wenn kein Mannit vorhanden ist, so giebt Phenolphthalein schon alkalische Reaktion, wenn erst die Hälfte des zur Bildung von Natriummetaborats $NaO\cdot BO$ notwendigen Alkalis zugesetzt ist. Dementsprechend wird bei Mannitzusatz eine Ausscheidung überhaupt nicht stattfinden, wenn bereits die eine Hälfte der freien Borsäure durch Alkali neutralisiert ist und der Rest des Alkalis unmittelbar bis zur völligen Neutralisation hinzugefügt wird. Der Punkt, bei dem die Gefahr des Auftretens einer Rotfärbung bei Zusatz von Mannit nicht mehr besteht, wird ungefähr durch die starke alkalische Färbung des Phenolphthaleins vor dem Mannitzusatz angezeigt.

Der Zusatz dieses Indikators wäre überhaupt überflüssig, wenn die Bor-Mannitverbindung schnell und regelmässig aus einem Gemisch von Jodid und Jodat das Jod in Freiheit setzte. Der Umstand jedoch, daß diese Verbindung von Borsäure und Mannit — wie durch Versuche festgestellt wurde — beim zwölfstündigen Stehen nur 99% der theoretischen Jodmenge freigemacht, weist dieser Säure

Bezug auf ihre Stärke ihren Platz oberhalb der Citronen- und Weinsäure an, wie von FURBY¹ nachgewiesen wurde. Mit Phenolphthalein dagegen ist die Endreaktion scharf und die geringe Menge, die in der Alkalilösung vorhandenen Karbonats wird durch das vorhandene Baryumchlorid ausgefällt. Die Rechnung muß daher auf

¹ *Amer. Chem. Journ.* 6, 341.

das in der Titerlösung vorhandene freie Hydroxyd basiert werden nach der folgenden Gleichung.



Die besten Resultate und den schärfsten Farbumschlag erhält man in kalter Lösung bei einem Volumen von unter 50 ccm. Dies stimmt mit den Beobachtungen von MAGNANINI¹ überein, daß die relative elektrische Leitfähigkeit der Boro-Mannitlösungen mit steigender Verdünnung und Temperatur abnimmt.

Sind Silikate in der Lösung vorhanden, so wird durch die überschüssige Salzsäure Siliciumdioxyd frei gemacht; dies Oxyd beeinflusst aber weder als Hydrat noch als Anhydrid den Umschlag mit Jod oder Phenolphthalein; auch bildet es mit Mannit keine Verbindung von saurem Charakter. Ammonsalze stören den Farbumschlag des Phenolphthaleins und müssen durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat entfernt werden oder es muß ein Indikator angewendet werden, den sie nicht beeinflussen.

Um den Einfluß von Fluoriden bei dieser Methode zu prüfen, wurden verschiedene Versuche gemacht, bei denen Fluorwasserstoffsäure (10 ccm von $\frac{1}{10}$ -norm. Säure) in die Lösung, die Natriumsalze, freie Salzsäure und Borsäure enthielt, eingeführt wurde. Später wurde Baryumchlorid zugesetzt und die Bestimmung der Borsäure in der üblichen Weise zu Ende geführt, ohne daß die Gegenwart der Fluorwasserstoffsäure irgend einen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausgeübt hätte.

Tabelle I.

Nr.	Angewandte B_2O_3 -Lösung	Verbrauchte NaOH -Lösung	Angewandtes B_2O_3	Gefundenes B_2O_3	Fehler auf B_2O_3 bezogen
	ccm	ccm	g	g	g
I.	1	21.95	0.1571	0.1577	+0.0006
	2	20.68	0.1479	0.1474	−0.0005
	3	20.73	0.1483	0.1473	−0.0010
	4	23.05	0.1776	0.1777	+0.0001
II.	5	23.10	0.1780	0.1783	+0.0003
	6	22.76	0.1754	0.1750	−0.0004
	7	24.08	0.1855	0.1857	+0.0002
	8	22.00	0.1695	0.1686	−0.0009
	9	20.78	0.1601	0.1595	−0.0006

¹ *Gazz. Chim.* 20, 428 und 21, 134.

Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Analysen, in denen die Borsäure zuerst in einem Überschufs von Natriumhydroxyd aufgenommen und dann nach der beschriebenen Methode bestimmt wurde.

Die angewendete Lösung von Borsäure enthielt bei I 7.153 g und bei II 7.706 g pro Liter. Die Alkalilösung war ein 0.21427. Normallösung.

Praktische Prüfungen der Methode wurden an Proben von rohem Calciumborat und Colemanit¹ ausgeführt.

Die fein gepulverten Mineralien wurden in Salzsäure gelöst und dann die Analyse in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

Tabelle II.

Analyse von rohem Calciumborat.

Nr.	Angewandtes	Gefundenes	B ₂ O ₃
	Nr. Calciumborat.	B ₂ O ₃	
	g	g	%
1	0.4016	0.2289	56.99
2	0.4044	0.2302	56.92
3	0.4000	0.2285	57.11

Tabelle III.

Analyse von Colemanit.

Nr.	Angewandtes	Gefundenes	B ₂ O ₃	Im Mittel
	Mineral	B ₂ O ₃		
	g	g	%	%
1	0.4034	0.2064	51.15	50.99
2	0.4070	0.2069	50.80	
3	0.6004	0.3054	50.86	
4	0.6006	0.3056	50.89	
5	0.5059	0.2592	51.24	
6	0.5092	0.2592	50.89	

¹ Die Proben wurden mir freundlichst von Herrn Dr. C. A. CRAMPTON in Washington überwiesen, dem ich für seine Liebenswürdigkeit meinen Dank aussprechen möchte.

Eine Borsäurebestimmung nach dieser Methode kann in fünf Minuten ausgeführt werden und die Resultate sind offenbar in den gewöhnlichen Fehlergrenzen genau.

Die im allgemeinen störenden Substanzen (Fluor, Kieselsäure und Kohlensäure) haben bei dieser Methode keinen schädlichen Einfluß auf die Resultate.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. 

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1899.

Der Einfluß der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure.

Von

JOHN T. NORTON jr.¹

Bei der Methode von NORRIS und FAY² zur jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure wird von einer direkten, einzig in dieser Art dastehenden Einwirkung von Natriumthiosulfat auf selenige Säure in Gegenwart von Salzsäure Gebrauch gemacht. Diese Methode liefert ausgezeichnete Resultate ergeben; die ausdrückliche Erklärung des Urhebers dieser Methode jedoch, daß die Menge der vorhandenen Salzsäure auf das Resultat keinen Einfluß ausübt, vorausgesetzt, daß die Titration bei der Temperatur des schmelzenden Eises vorgenommen wird, ist mit Rücksicht auf die allgemeinen Annahmen über die Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat so merkwürdig, daß hierdurch eine sorgfältige Untersuchung über diesen Punkt gelten schien.

PICKERING³ hat bei seiner Untersuchung über die Reaktion zwischen Jod und Natriumthiosulfat gezeigt, daß mit steigender Menge der vorhandenen Salzsäure auch die zur Oxydation des Thiosulfats notwendige Jodmenge steigt. Er schreibt diese Erscheinung der Bildung von Sulfat zu, die augenscheinlich auf vermehrter Reaktionsfähigkeit des Jodes beruhen soll; eine rationellere Erklärungsweise ist jedoch, daß — obgleich schließlich etwas Sulfat abildet wird — das Thiosulfat zunächst in freien Schwefel und

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Chem. Journ.* 18, 703.

³ *Journ. Chem. Soc.* 37, 135.

schweflige Säure gespalten wird. FINKENER¹ und MOHR² erwähnen gleichfalls den zersetzenden Einfluß freier Säure auf Thiosulfat.

Das Thiosulfat wurde bei den folgenden Versuchen in fast $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung, deren Titer durch Einfließenlassen in eine nahezu $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen von Jod bestimmt war, verwendet. Der Wirkungswert der letzteren wurde durch Vergleich mit einer aus sorgfältig umsublimierten Arsentrionydh hergestelltten $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung festgestellt. Bei den Versuchen der Tabelle I wurden die Lösungen fortwährend umgerührt, und die Temperatur blieb, während des Einfließens des Thiosulfates in die saure Lösung zwischen 0° und 5° C. Das Volumen der Lösung, welches beim Beginn der Versuche die in der Tabelle angegebenen Werte hatte, vergrößerte sich während der Operation stark durch das Schmelzen von Eis. Die Titrationen wurden so schnell wie möglich ausgeführt, um eine Ausscheidung von Schwefel zu verhindern, welche wahrscheinlich eintritt, besonders wenn Säure und Thiosulfat in größeren Quantitäten vorhanden sind.

Tabelle I.

Volumen der Flüssigkeit bei Beginn der Titration ccm	Angewandte Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (annähernd $\frac{1}{10}$ -norm.) ccm	Verbrauchtes Volum der $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung				
		HCl = 0 ccm ccm	= 1 ccm ccm	= 5 ccm ccm	= 10 ccm ccm	
100	30	30.25	Mittel = 30.22	30.75	30.76	31.2
200	30	30.22		30.21	30.56	31.4
300	30	30.20		30.22	31.03	30.9
400	30	30.21		30.20	30.20	30.55
500	30	30.20		30.20	30.21	30.55
100	25	25.29	Mittel = 25.27	25.32	25.98	25.70
200	25	25.28		25.34	25.40	25.45
300	25	25.29		25.41	25.38	25.83
400	25	25.27		25.24	25.30	25.63
500	25	25.22		25.23	25.40	25.30
100	20	20.15	Mittel = 20.15	20.17	20.33	20.23
200	20	20.20		20.13	20.27	20.23
300	20	20.21		20.15	20.20	20.17
400	20	20.20		20.10	20.27	20.07
500	20	20.10		20.10	20.17	20.13

¹ *Anal. Chem.* (6. Aufl.) S. 620.

² *Titriermethode*, S. 279.

Eine Prüfung der Tabelle zeigt, daß der Einfluß der Salzsäure auf das Thiosulfat hauptsächlich von der vorhandenen Menge des letzteren, weiterhin von dem Grad der Verdünnung und von ihrer genauen absoluten Menge abhängt. Wenn z. B. 30 ccm Natriumthiosulfat verwendet wurden, so ist der Einfluß von 10 ccm Säure in allen vorkommenden Verdünnungen merkbar. Die Wirkung von 1 ccm Säure ist nur bei einer Verdünnung von 400—500 ccm merkbar; während 1 ccm Säure nur bei einem Volumen von 100 ccm einen merklichen Einfluß ausübt. Benutzt man 25 ccm Thiosulfat, so ist der Einfluß der Säure weniger ausgesprochen; denn bei einer Verdünnung auf 500 ccm zeigen 10 ccm Säure keine Wirkung; und in Anwendung von 20 ccm Thiosulfat kann die Verdünnung mit demselben Resultat bis auf 100 ccm hinabgehen, sogar wenn mehr als 10 ccm — event. beträchtlich größere Mengen — vorhanden sind, wie die Versuche, die in der Tabelle nicht verzeichnet sind, zeigten.

Die geringen Unregelmäßigkeiten, die sich gelegentlich in der Tabelle zeigen, sind zweifellos auf unvermeidliche Differenzen in Bezug auf die Dauer der Reaktion zurückzuführen.

Der Einfluß der Zeit bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Jod in Gegenwart von Salzsäure zeigt sich deutlich in der folgenden Reihe von Versuchen, bei denen das Thiosulfat in das gesäuerte Wasser hineinfließt, worauf die Lösung durch Eis auf -5°C . abgekühlt wurde und dann 5, 10 oder 15 Minuten stehen ließ. Schwefel fiel beinahe niemals aus.

Tabelle II.

Flüssigkeits- volumen bei Beginn der Titration	Vorhandene Salzsäure (spez. Gew. = 1.12)	Angewandte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Menge (an- nähernd $\frac{1}{10}$ - normal)	Angewandtes Volumen $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung bei der Titration nach dem Stehen von		
			5 Minuten	10 Min.	15 Min.
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
200	10	30	30.80	31.30	32.32
200	10	25	25.50	26.00	26.30
200	10	20	20.30	20.70	20.68

Die Resultate dieser Tabelle zeigten klar, daß es notwendig ist, die Titration des Thiosulfats mit Jod in Gegenwart von Salzsäure möglichst schnell auszuführen, sobald größere Mengen von Thiosulfat vorhanden sind. Wie zu erwarten war, ist gleichfalls ein

ausgesprochener Einfluß der Temperatur auf die Reaktion vorhanden. Bei den folgenden Versuchen liefs man das Thiosulfat in das angesäuerte Wasser, das vorher auf die angegebene Temperatur erhitzt war, einfließen; dann wurde mit Jod titriert.

Tabelle III.

Flüssigkeits- volumen bei Beginn der Titration	Angewandte Salzsäure (spez. Gewicht = 1.12)	Temperatur Centigrade	Angewandte Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (annähernd $\frac{1}{10}$ -norm.)	Zur Titration verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung bei verschiedenen Tempe- raturen
ccm	ccm	C	ccm	ccm
400	10	6	25	23.52
400	10	22	25	23.73
400	10	34	25	24.35
400	10	42	25	24.5
400	10	54	25	25
400	10	64	25	26.1

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die Bedingungen, unter denen größere Mengen von Thiosulfat in Gegenwart von Salzsäure titriert werden können, sorgfältig eingehalten werden müssen, wenn irgend welche Genauigkeit erzielt werden soll. Es ist auch klar, daß die Temperatur stets möglichst nahe an 0° gehalten werden muß, und daß die Titration mit Jod möglichst schnell erfolgen muß. Solange die vorhandene Thiosulfatmenge nicht über 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung hinausgeht, verläuft die Titration in kalter Lösung ziemlich regelmäßig, sogar wenn bis 10 ccm Salzsäure vorhanden sind. Wenn dagegen das vorhandene Thiosulfat mehr als die in 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung enthaltene Menge beträgt, so muß der Säurezusatz beschränkt werden und eine Verdünnung der Lösung wird notwendig. Glücklicherweise ist es in den meisten Fällen der Analyse, daß das Reagens zu der Lösung, auf die es einwirken soll, hinfließt, so daß es in demselben Moment, wo es in die Flüssigkeit kommt, normaler Weise zerstört wird und damit die Gefahr einer Einwirkung der Säure aufgehoben ist. Bei der Methode von NORRIS und FAY dagegen ist es notwendig, einen Überschufs von Thiosulfat zu einer Lösung von seleniger Säure und Salzsäure hinzuzusetzen, so daß damit Bedingungen eintreten, bei denen eine sorgfältige Abmessung der Säuremenge, des Thiosulfats und des Verdünnungsgrades notwendig wird. Ich habe daher das

genannte Verfahren experimentell unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Methode von NORRIS und FAY zur jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure besteht — in kurzen Zügen — darin, daß man eine Lösung dieser Säure in Eiswasser in Gegenwart von Salzsäure mit einem Überschuß einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung Thiosulfat behandelt, und den Überschuß dieses letzteren mit Jod zurücktitriert. Nach der Reaktion, die die Autoren studierten, reagierten augenscheinlich 4 Moleküle Natriumthiosulfat auf ein Molekül seleniger Säure.

Das bei uns zur Verwendung gelangte Selendioxyd wurde so dargestellt, daß reines Selen in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft wurde. Der Rückstand wurde dann mit Wasser und einer geringen Menge Baryumhydrat behandelt, um etwa vorhandenes Sulfat zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren wurde die Flüssigkeit nochmals trocken gedampft, der Rückstand dann mit seinem 4—5fachen Volumen trockenen, gepulverten Pyrolusit gemengt und das Ganze in einen Porzellantiegel gebracht und erhitzt. Das Sublimat von Selendioxyd sammelte man sorgfältig auf einem Uhrglas und brachte es, so schnell wie möglich, in ein Trockengefäß. Der Pyrolusit verhindert eine Reduktion des Selendioxyds zu Selen und das Produkt besteht aus schönen, langen, weißen Nadeln. Diese Methode zur Darstellung des Selendioxyds, welche bereits einige Zeit in diesem Laboratorium angewendet wird, vermeidet eine Verunreinigung des Körpers mit Salpetersäure oder Wasser (dieses entsteht bei der Zersetzung der letzteren), welche in dem Falle nicht ausgeschlossen erscheint, wenn Salpetersäure bei der letzten Sublimation des Dioxyds angewendet wird, wie es NORRIS und FAY empfehlen. Die verwendete Salzsäure hatte nach dem Vorschlage NORRIS und FAY das spez. Gew. 1.12. Bei den in Tabelle IV verzeichneten Versuchen betrug das Volumen am Anfang 400 ccm; durch das Schmelzen des zum Abkühlen der Flüssigkeit verwendeten Eises wurde es jedoch stets vermehrt. Ein Blick auf den vorstehenden Teil dieser Arbeit zeigt, daß die vorhandene Säure bei dieser Verbindung den geringsten Einfluß ausübt.

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Menge SeO ₂	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12)	Flüssigkeits- volumen bei Beginn der Titration	Angewandter Überschuß Na ₂ S ₂ O ₃	Gefundenes SeO ₂	Fehler
	g	ccm	ccm	ccm	g	g
1	0.0616	10	400	2.28	0.0625	+0.0009
2	0.0628	10	400	7.11	0.0631	+0.0003
3	0.0508	10	400	11.4	0.0511	+0.0003
4	0.0587	10	400	12.8	0.0594	+0.0007
5	0.0807	10	400	15.3	0.0813	+0.0006
6	0.0633	10	400	20.85	0.0638	+0.0005
7	0.0682	25	400	1.11	0.0685	+0.0003
8	0.0779	25	400	1.35	0.0788	+0.0009
9	0.0465	25	400	18.93	0.0469	+0.0004

Obgleich diese Resultate nicht so gut wie die von NORRIS und Fay erhaltenen sind, so genügen sie doch in Bezug auf Genauigkeit und zeigen, daß der Prozeß bei der angegebenen Verdünnung regelmäßig verläuft. Die hier verzeichneten Resultate stimmen genau mit den Resultaten der Tabelle I überein. Bei einer Verdünnung auf 400 ccm und bei Anwendung von 20 ccm Thiosulfat im Überschuß hat die vorhandene Salzsäure keinen Einfluß. Natürlich muß hierbei berücksichtigt werden, daß die Salzsäure nur auf den Überschuß von Thiosulfat, der nicht von der selenigen Säure aufgenommen ist, einwirkt. Der geringe konstante, positive Fehler bei den gewonnenen Resultaten kann nicht auf Rechnung von ungenauen Titerlösungen gesetzt werden; sie waren alle sorgfältig eingestellt. — Eine zweite Portion selenige Säure wurde derart dargestellt, daß man von reinem, durch sorgfältiges Ausfällen mit schwefliger Säure gewonnenem Selen ausging, welches dann genau in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt wurde; die bei der Einwirkung von Thiosulfat erhaltenen Resultate, die in Tabelle V verzeichnet sind, stimmen genau mit den Resultaten der vorhergehenden Tabelle überein.

Tabelle V.

Nr.	Angewandtes SO ₂	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12)	H ₂ O bei Beginn des Versuches	Überschuß Na ₂ S ₂ O ₃	Gefundenes SeO ₂	Fehler
	g	ccm	ccm	ccm	g	g
1	0.0562	10	400	9.52	0.0566	+0.0004
2	0.0651	25	400	11.20	0.0655	+0.0004

Der nächste Schritt war, zu bestimmen, welchen Einfluss eine Verminderung der Verdünnung und eine Abänderung in der Menge der verwendeten Säure hätte. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Versuche.

Tabelle VI.

Nr.	Angewandtes SeO ₂ g	Wasser- volumen bei Beginn des Versuches ccm	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12) ccm	Überschufs Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gefundenes SeO ₂ g	Fehler g
1	0.1042	200	5	24.16	0.1041	− 0.0001
2	0.0611	200	10	13.3	0.0611	± 0.0000
3	0.0850	200	10	21.9	0.0828	− 0.0022
4	0.0757	200	25	13.07	0.0749	− 0.0008
5	0.0540	200	25	21.02	0.0522	− 0.0018
6	0.0674	300	5	10.04	0.0679	+ 0.0005
7	0.2416	400	5	15.9	0.2424	+ 0.0008

Es ist klar, daß bei einer Verdünnung von 200 ccm Schwierigkeiten eintreten, und je größer die vorhandene Thiosulfatmenge ist, um so größer ist auch der Fehler. Wenn die Menge des zur Verwendung gelangenden Thiosulfats 20 ccm überschreitet, so ist eine Herabminderung der Säuremenge auf 5 ccm offenbar von Vorteil, wie sich aus einem Vergleich der Versuche Nr. 1, 3 und 5 ergibt; sie ist auch nicht nachteilig bei größeren Verdünnungen und bei kleineren Thiosulfatmengen erscheint mir die Notwendigkeit, die Methode von NORRIS und FAY etwas einzuschränken, durchaus gerechtfertigt. Das Wichtigste scheint es mir zu sein, den anzuwendenden Überschufs von Thiosulfat innerhalb gewisser Grenzen zu verringern. Wenn man die ungefähre Menge der in Lösung vorhandenen selenigen Säure kennt, so ist dies nicht besonders schwierig, und die Versuchsbedingungen sollten stets so gewählt werden, daß niemals mehr als 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung über die zur Reduktion der selenigen Säure erforderliche Menge vorhanden ist. Wenn diese Grenze — die 0.0400 g SeO₂ entspricht — bei der verwendeten Thiosulfatmenge innegehalten wird, so können 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) vorhanden sein, ohne daß die Genauigkeit des Prozesses darunter leidet, vorausgesetzt, daß beim Beginn die Lösung auf 400 ccm verdünnt war; sind nur 5 ccm Salzsäure vorhanden, so genügt eine Verdünnung bei Beginn des Versuches auf 200 ccm. In jedem Falle sind nach meinen Versuchen aber 5 ccm Salzsäure

durchaus hinreichend, um die Reaktion zwischen Thiosulfat und Selen-dioxyd bei beliebiger Verdünnung in Gang zu bringen. Sind diese Vorsichtsmafsregeln getroffen, so verläuft die Ausführung der Methode von NORRIS und FAY einfach, schnell und genau; ohne dieselben können, wie die Versuche zeigen, Fehler von beträchtlicher Gröfse auftreten.

Nach der Methode von MUTHMANN und SHAFER¹ wird die Bestimmung der selenigen Säure derart ausgeführt, dafs zu der angesäuerten Lösung derselben Kaliumjodid hinzugefügt wird, worauf man das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Bei diesem Verfahren wird das Thiosulfat sofort beim Eintritt in die Lösung durch das Jod zerstört, so dafs eine Einwirkung der Säure auf das Thiosulfat ausser Frage steht. In einer früheren Arbeit² aus diesem Laboratorium wurde gezeigt, dafs diese einfache Methode ungenau ist, und zwar deswegen, weil die Reduktion in der Kälte und in Gegenwart des ausgeschiedenen Jods nicht vollständig verläuft. Eine weitere gleichfalls in diesem Laboratorium angefertigte Arbeit³ brachte dann den Nachweis, dafs das Selen vollkommen gefällt und dann mit Genauigkeit gravimetrisch bestimmt werden kann, wenn ein sehr grofser Überschufs über die theoretisch erforderliche Jodkaliummenge angewendet wird. Hierdurch wird natürlich der Gedanke nahe gelegt, auch bei dem Verfahren von MUTHMANN und SHAFER sehr viel überschüssiges Jodkalium hinzuzusetzen. Die Übersicht über einige in dieser Richtung ausgeführten Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle VII.

Nr.	Angewandtes SeO ₂	Angewandtes KJ	Volumen der Lösung	HCl (spez. Gew. = 1.12)	Gefundenes SeO ₂	Fehler
	g	g	ccm	ccm	g	g
1	0.0553	10	150	10	0.0558	+ 0.0005
2	0.0574	5	150	10	0.0567	— 0.0007
3	0.0683	5	150	10	0.0683	± 0 0000
4	0.0487	5	150	10	0.0484	— 0.0003
5	0.2617	10	150	10	0.2589	— 0.0028

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1008.

² GOOCH und REYNOLDS, Amer. Journ. Sc. [Sill.] 1, 254.

³ PIERCE, Amer. Journ. Sc. [Sill.] [1896] 1, 416.

Es ist klar, daß für geringe Mengen von Selendioxyd die Genauigkeit dieser Methode sehr erhöht wird, durch die Anwendung großer Mengen Kaliumjodid, obgleich natürlich noch immer die Schwierigkeit besteht, wegen des ausgeschiedenen roten Selens die Endreaktion zu erkennen; das Verfahren bleibt ungenau, wenn größere Mengen von Selendioxyd vorhanden sind.

Zum Schluß gestatte ich mir, Herrn Prof. F. A. Gooch für seinen freundlichen Rat und für seine Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1899.

Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrome.

Von

M. VEZES.¹

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung hat OT. SULC² die Resultate niedergelegt, zu denen er gelangt ist bei der Untersuchung der Frage, bei welcher Temperatur die Oxydation des Osmiums, d. h. seine Verflüchtigung als Osmiumtetroxyd OsO_4 , beginnt, wenn es im Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt wird. Seine Schlüsse waren die folgenden:³

„Die untere Grenze der Temperatur, bei welcher das (die Verflüchtigung als Osmiumperoxyd) geschieht, anzugeben, ist ziemlich schwierig, doch verfehlt man nicht allzusehr, wenn man sie für Luftstrom nicht weit unter 212° , also bei etwa 200° annimmt, für Sauerstoffstrom dagegen zwischen 155° und 170° legt.“

Nach SULC wäre man also auf die Verflüchtigung des Osmiums bei derartig niedrigen Temperaturen bisher noch nicht aufmerksam geworden; in der That sagt er am Anfang seiner Mitteilung:⁴

„Da mir jedoch genauere Angaben über die niedrigste Temperatur, bei der das Osmium sich zu verflüchtigen beginnt, unbekannt sind, und da zuweilen einige Litteraturangaben diese Temperatur viel höher legen, als wo sie sich zu befinden gezeigt hat (z. B. über den Schmelzpunkt des Zinks, also über 412°), schien es mir nicht überflüssig, einige direkte Versuche über diesen

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* **19**, 332—334.

³ l. c. S. 334.

⁴ l. c. S. 332.

Gegenstand zu improvisieren, und zwar wie in einem Luft-, sowie in einem Sauerstoffstrome.“

Nun ist aber die Oxydierbarkeit des Osmiums bei gewöhnlicher Temperatur bereits vor vierzig Jahren von H. SAINTE CLAIRE-DEVILLE und H. DEBRAY beobachtet worden, wie die folgenden Stellen weisen: „Das gewöhnliche, nach dem Verfahren von BERZELIUS dargestellte Osmium ist eine schwammige, halbmetallische Masse, die einen deutlich bemerkbaren Geruch nach Überosmiumsäure (Osmiumtetroxyd) zeigt, was auf eine merkliche Veränderung durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur hinweist.“¹

„Das stark geglühte Osmium, welches weit weniger veränderlich ist, als das bei niedriger Temperatur erhaltene Metall, verwandelt sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in Überosmiumsäure (Osmiumtetroxyd). Der charakteristische Geruch der Überosmiumsäure zeigt sich mit der Zeit selbst in Gefäßen, die krystallisiertes, bei sehr hohen Temperaturen gewonnenes Osmium enthalten. Die Gefäße bedecken sich dann mit einem schwarzen Beschlag, der durch die Reduktion der Überosmiumsäure entsteht.“²

Es muß noch hinzugefügt werden, daß die Oxydierbarkeit des Osmiums wesentlich von seiner mehr oder minder feinen Verteilung abhängt, und infolgedessen auch von seiner Herstellungsweise. Die beiden Autoren bemerken dies ausdrücklich: „Das Osmium wechselt je nach seiner Darstellungsweise seine chemischen und physikalischen Eigenschaften.“³

Das Osmium z. B., welches durch Glühen des Sulfids entstanden ist und durch Erhitzen bei Nickelschmelztemperatur stark kohärent gemacht ist, „hat keinen Geruch; man kann es bis zur Temperatur des schmelzenden Zinks erhitzen, ohne daß es Dämpfe von Überosmiumsäure (Osmiumtetroxyd) abgibt; bei höherer Temperatur jedoch wird es verbrennlich.“⁴

Ebenso ist das im elektrischen Ofen geschmolzene Osmium nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydabel.“⁵

Es folgt hieraus klar, daß Versuche, wie die von SULC, bei denen die Oxydierbarkeit des Osmiums gemessen werden soll, durch

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1859) [3] 56, 392.

² *Compt. rend.* (1878) 87, 441.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1859) [3] 56, 392.

⁴ H. SAINTE CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, l. c. S. 394.

⁵ A. JOLY und M. VÈZES, *Compt. rend.* (1893) 116, 578.

den Gewichtsverlust, den es erleidet, wenn man es eine Stunde lang in einem Luft- oder Sauerstoffstrome auf eine gegebene Temperatur erhitzt, variable Resultate geben müssen, je nach dem mehr oder weniger feinen Grade der Verteilung des Metalles, d. h. also nach seiner Darstellungsmethode.

Damit diese Versuche also wirklich bündig seien, ist es wesentlich, daß die Herstellungsweise der Proben des Osmiums ganz genau angegeben ist. Aus diesem Grunde ist es bedauerlich, daß SULC sich auf die folgende Bemerkung beschränkt hat:

„Das zu den Versuchen angewandte Metall war pulverförmiges Osmium, stammend von der Firma THEOD. SCHUCHARDT in Görlitz, und war ein zartes Pulver von stark blauem Farbestich.“¹

¹ l. c. S. 332.

Universität Bordeaux.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1899.

Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen.

Von

O. N. HEIDENREICH.

Vorläufige Mitteilung.

Bekanntlich haben P. JANNASCH und Th. W. RICHARDS¹ nachgewiesen, daß das bei der Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen von Eisen „mitgerissene“ Eisen in der Form von Ferrisulfat zusammen mit dem Baryumsulfat niedergeschlagen wird.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, haben F. W. KÜSTER und A. Thiel² kürzlich verschiedene Arbeitsmethoden vorgeschlagen.

Durch diese Abhandlung angeregt, bin ich auf den Gedanken gekommen, daß man dem Mitrissen von Ferrisulfat einfach dadurch entgehen kann, daß man vor der Fällung das Eisen durch Reduktion mit irgend einem geeigneten Reduktionsmittel in die unschädliche Form des Ferrosulfats überführen könnte. Zu der Reduktion habe ich metallisches Zink benutzt.

Der Schwefelkies wurde auf gewöhnliche Weise mit Salpetersalzsäure aufgelöst, 3 mal mit verdünnter Salzsäure eingedampft, dann nach Zusatz von etwas Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben auf ungefähr 500 ccm Inhalt filtriert und das Ganze auf etwa 250 ccm mit heißem Wasser verdünnt. Dann wurde genügend Zink, nachdem ein Trichter in den Hals des Kolbens eingesetzt war, zugefügt und auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Nachdem die Lösung farblos geworden, also alles Eisen reduziert und das Zink aufgelöst war, wurde die Lösung durch ein gut laufendes Filter in ein Becherglas auf etwa 1000 ccm Inhalt überfiltriert und gut ausgewaschen.

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 321—334.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 97.

Das Ganze wurde auf etwa 600 ccm mit heißem Wasser verdünnt und kochend heiß mit der berechneten Menge kochender und verdünnter Chlorbaryumlösung gefällt.

Der Niederschlag wurde noch 12 Stunden abfiltriert und mit heißem Wasser 4—5 Min. durch Dekantieren ausgewaschen und danach in gewöhnlicher Weise weiter behandelt.

Die ganze Operation nimmt wenig Zeit in Anspruch; das Baryumsulfat war fast weiß.

Drei Versuche mit verschiedenen Abwägungen werden hier erwähnt und zeigen sehr gut übereinstimmende Resultate.

Angewandt wurde ein unreiner Schwefelkies vom Suletelma:

- | | | |
|---|--------------------------------|--------------|
| 1. Abgewogen 0.6867 g Schwefelkies | ergab 2.5059 g BaSO_4 | = 50.11 % S. |
| 2. Abgewogen 0.5160 g „ „ | 1.8830 g BaSO_4 | = 50.05 % S. |
| 3. Abgewogen 0.5806 g „ „ | 2.1187 g BaSO_4 | = 50.05 % S. |
| Ba = 137.4. S = 32.02. O = 16. | | |

Christiania, Metallurg. Universitätslaboratorium, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1898.

Das Verhältniss einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds.

Von

M. C. HARDING.

Setzt man eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds zu verschiedenen Salzlösungen, so erhält man Niederschläge, deren Natur ich untersucht habe. Eine Lösung von Antimontrioxyd in einer verdünnten Lösung des Kaliumhydroxyds wurde angewandt.

Wird eine verdünnte Lösung des Wasserstoffplatinchlorids in einer im Ueberschuss vorhandenen alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die bald einen schwarzbraunen Niederschlag ausscheidet. Dieser wurde abfiltrirt, ausgesüßt, getrocknet und darauf auf folgende Weise qualitativ analysirt.

Durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man einen Rest von metallischem Platin, während eine ebenso grosse Menge desselben Metalls in Lösung als Platinoxysalz übergeht. Ein Präparat, welches im ganzen 35.38% Pt enthielt, gab bei dieser Behandlung 17.70% Pt. Die salzsaure Lösung enthält das Antimon als Trioxyd. Übersättigt man nämlich diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird bei Zusatz von Silbernitrat der für Antimontrioxyd eigenthümliche schwarze Niederschlag gewonnen. Das Präparat enthält also Platin als Platinoxydul und Antimon als Trioxyd.

Vollständig übereinstimmende Resultate ergab die quantitative Analyse von einer Reihe von Präparaten wohl nicht; in den meisten Fällen aber lag die relative Menge von Platin und Antimon in der Nähe des Verhältnisses 1 Atom Platin auf 2 Atome Antimon.

Über den schwarzen Niederschlag, welchen Goldoxydsalze mit Überschuß einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds hervorbringen, wird von mehreren Autoren¹ berichtet. Unter diesen Autoren deutet nur GMELIN-KRAUT² in einem kleinen Artikel mit dem Titel: „Antimonsaures Goldoxydul“ an, daß das Präparat neben Gold auch Antimon enthält. Ich habe die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen untersucht, und eine Reihe von Niederschlägen qualitativ und quantitativ analysiert. Als Resultate dieser Versuche führe ich an:

Ist die Goldlösung sauer oder alkalisch, so enthält der Niederschlag Goldoxydul nebst einer höchst variablen Menge von Antimontrioxyd (ich habe von 6.55⁰/₀—26.00⁰/₀ Sb gefunden). Ist die Goldlösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert worden, so enthält der Niederschlag nebst dem Goldoxydul eine nicht so variable Menge Antimontrioxyds (in 4 verschiedenen Präparaten wurden 33.49, 32.51, 31.97 und 33.50⁰/₀ Sb auf 51.33, 52.98, 53.28 und 53.70⁰/₀ Au gefunden). Die relative Menge von Gold und Antimon liegt in diesen Präparaten in der Nähe des Verhältnisses: 1 Atom Gold auf 1 Atom Antimon.

Wird Überschuß der Goldlösung angewandt, so enthält der Niederschlag im wesentlichen nur Goldoxydul.

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid zu einem Überschuß der alkalischen Antimontrioxydlösung gesetzt und der dabei hervorkommende Niederschlag erwärmt, so enthält dieser metallisches Quecksilber nebst geringen Spuren von Antimon. Dieselbe Reaktion kommt beim Stehen ohne Erwärmung hervor. Der Niederschlag enthält in diesem letzten Falle sofort eine variable Menge von Quecksilberoxydul, welches erst beim Stehen in freies Quecksilber verändert wird. — Gegen Mercurosalze verhält sich die Lösung in derselben Weise.

Wird bei der Reaktion mit Quecksilberchlorid Unterschluß der alkalischen Antimonlösung angewandt, so scheidet sich kein freies Quecksilber aus, der Niederschlag aber enthält Quecksilberoxydul.

Eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds verhält sich also einer Lösung von Quecksilberchlorid gegenüber wie eine salzsaure

¹ ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 428; BARFOED, *Lærebog i den anal. Chem.* (2. Udg. 1880) S. 254, 415.

² GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* (6. Aufl. 1875) 3, 1039; DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* (1893) 3, 773.

Lösung des Zinnoxiduls, nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktion nicht so energisch im ersten als im letzten Falle vor sich geht.

Das Verhältniß gegen Silberlösungen ist von ROSE¹ und besonders von PILLITZ² näher studiert worden. PILLITZ fand, daß der schwarze Niederschlag ein Gemenge von Silber und Antimon enthält, vielleicht auch eine Verbindung zwischen diesen beiden Elementen.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Kupfersulfat zum Überschufs der alkalischen Lösung des Antimonoxyds gesetzt, so erhält man eine blaue Lösung, von der beim kurzen Stehen ein hellgrüner Niederschlag niederfällt.

Die qualitative Analyse zeigte, daß dieser Niederschlag aus Cupriantimonit besteht.

Die quantitative Analyse wurde in der Art ausgeführt, daß eine salzsaure Lösung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Die ausgefällten Schwefelverbindungen wurden dann durch Schwefelnatrium auf die gewöhnliche Weise getrennt. Das Schwefelantimon wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bestimmt und dann — um die letzte Feuchtigkeit und den freien Schwefel zu entfernen — in einem CO₂-Strome bei 200° erwärmt. Das Kupfer wurde als Cuprosulfid bestimmt, indem das Cuprisulfid mit Schwefel in einem Wasserstoffstrome erhitzt wurde.

	I.	II.	Ber. für CuSb ₂ O ₄ :
Cu	17.23	17.01	17.39 %
Sb	65.88	65.98	65.72 „

I. Von 0.3348 g Stoff wurden 0.0722 g Cu₂S und 0.3605 g Sb₂S₃ erhalten. Von diesem letzten verloren 0.2878 g bei Erwärmung in CO₂ 0.0413 g.

II. Von 0.2470 g Stoff wurden 0.0526 g Cu₂S und 0.2588 g Sb₂S₃ erhalten. Von diesem letzten verloren 0.1910 g bei Erwärmung in CO₂ 0.0226 g.

Diesen Analysen zufolge besteht der Niederschlag aus Cupriantimonit von der Formel: CuSb₂O₄.

Ein Präparat von derselben Formel wird von BERZELIUS³ erwähnt, aber er führt keine Darstellungsweise an.

¹ ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 429.

² PILLITZ, *Z. anal. Chem.* (1882) 21, 27, 496.

³ BERZELIUS, *Lehrb. d. Chem.* (3. Aufl. 1835) 4, 581.

Cupriantimonit kann mittels einer alkalischen Lösung von Kaliumantimonyltartrat dargestellt werden. Löst man 15 Teile von diesem Stoffe in 300 Teilen 8%iger Kaliumhydroxydlösung auf und setzt zu dieser Lösung 2 Teile krystallisiertes Kupfersulfat in verdünnter wässriger Lösung, so scheidet die blaue Flüssigkeit nach kurzem Stehen einen hellgrünen Niederschlag von Cupriantimonit aus.

Cupriantimonit bildet ein hellgrünes Krystallmehl. Es verliert bei mäßiger Erwärmung im Tiegel ohne Deckel zunächst etwas Antimonoxyd, welches sich verflüchtigt; danach entzündet sich der Rest, und ein Gemenge von Antimontrioxyd und Kupferoxyd bleibt zurück. Bei Erwärmung ohne Zutritt der Luft enthält der Rest reduziertes Kupfer. Cupriantimonit ist in Salzsäure, Weinsäure und Citronensäure löslich.

Wird eine nicht zu starke Lösung von Eisenchlorid zu einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt und das Ganze einen Tag hingestellt, so hat die Flüssigkeit sich meistens mehr oder weniger stark rötlich gefärbt. Eine erkennbare Menge von Eisen hat sich gelöst. Wird eine Lösung von Antimonoxyd in Kaliumhydroxyd angewandt, so ist die Fähigkeit des Eisens, in Lösung zu gehen, eine grössere, als wenn eine Lösung in Natriumhydroxyd benutzt wird. Es ist doch keine beständige Lösung. Mit Carbonaten des Calciums, Baryums, Strontiums, Magniums und Bleis geschüttelt, entfärbt sie sich bald. Bei Erwärmung fällt ein gelbbrauner Niederschlag nieder, der Eisen als Oxyd und Antimon als Trioxyd enthält. Das Verhältniss zwischen Eisen und Antimon in diesen Niederschlägen ist stark variabel. — Von stark rötlich gefärbten Lösungen wurden Präparate erhalten, in welchen 35—40% Eisen und 23—28% Antimon vorhanden waren.

Über das Verhältniss einer Lösung von Kaliumpermanganat gegen eine alkalische Lösung von Antimontrioxyd ist von REYNOSO¹ berichtet worden; er führt jedoch bloß an, daß eine Reduktion des Kaliumpermanganats stattfindet. Hierzu kann bemerkt werden, daß der Niederschlag bedeutende Mengen von Antimon enthalten kann. Das Mangan ist als Peroxyd und das Antimon als Trioxyd zugegen, aber die Menge von diesen beiden Elementen ist stark

¹ REYNOSO, *Chem. Centralbl.* 1851, 528.

variabel. Ich habe in verschiedenen Präparaten 21—31% Mangan und 23—28% Antimon gefunden.

Die alkalische Antimonlösung reduziert gelöste Chromate, so daß sich Chromoxydverbindungen bilden.

Wird endlich eine Lösung von Stannochlorid zum Überschuss der alkalischen AntimonoxydLösung gesetzt, so daß das ausgefällte Stannohydroxyd sich wieder löst, so erhält man bei Erwärmung einen grauschwarzen Niederschlag, der nebst einer geringen Menge von Zinn nur freies Antimon enthält. Bei passender Konzentration und Erwärmung setzt sich das Antimon als ein Metallspiegel auf der Seite des Glases ab. Während in den oben angeführten Reaktionen die alkalische AntimonoxydLösung oxydiert wird, ist hier das Verhältnis umgekehrt; hier wird die Antimonverbindung reduziert.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1899.

Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums.

Von
R. DIETZ.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums liegen in der Litteratur neben einzelnen Angaben älterer Chemiker fast ausschließlich solche von ETARD¹ vor. Diese Forscher haben bei ihren Bestimmungen nur zum geringsten Teil Rücksicht auf die Hydratzustände genommen. Obwohl man seit langer Zeit weiß, daß die Löslichkeit chemischer Individuen je nach ihren Molekularzuständen verschieden sein kann, haben doch erst die neueren grundlegenden Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Stoffen und die Einführung des Begriffes „Übergangspunkt“ ein allgemeineres Verständnis für diese Verschiedenheiten ermöglicht. Für die Salzhydrate haben insbesondere die Arbeiten von ROOZEBOOM² über das Calciumchlorid und Eisenchlorid gezeigt, wie sehr die Löslichkeit durch die verschiedenen Hydratzustände beeinflusst wird, und welche Hilfsmittel anzuwenden sind, dieselben zu kennzeichnen. Unter den zahlreichen von VAN'T HOFF und MEYERHOFFER³ auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen möge hier die in neuester Zeit erschienene Arbeit über das Magnesiumchlorid hervorgehoben werden.

Im Anschluß an die genannten und ähnliche frühere Untersuchungen über die Metallsalze schien es wünschenswert, die Lös-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 503.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 33; (1892) 10, 477.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 75.

lichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums aufs neue einer Untersuchung zu unterwerfen, bei der die Kenntnis der in Betracht kommenden Salzmodifikationen als Grundlage diene.

I. Zinksalze.

A. Zinkchlorid.

Wasserfreies Zinkchlorid erhält man durch Destillation von Zinksulfat mit Kochsalz oder durch ähnliche pyrogene Prozesse, welche bei Abwesenheit des Wassers ausgeführt werden. Das Zinkchlorid des Handels enthält immer Wasser, und LORENZ¹ hat gezeigt, wie schwierig dasselbe daraus zu entfernen ist.

Durch Lösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Trockne erhält man stets basische Produkte, welche sich in Wasser nicht klar lösen. Läßt man aber eine 86%ige neutrale Lösung von Zinkchlorid² bei 50° über Phosphorsäureanhydrid verdunsten, so entstehen kleine, schiefwinkelige, vierseitige, beiderseits pyramidenförmig zugespitzte doppelbrechende Kryställchen von neutralem wasserfreiem Zinkchlorid

Berechnet für ZnCl_2 :		Gefunden:	
		I.	II.
Zn	47.79	46.76	47.53 %
Cl	52.21	—	52.46 „
	100.00		99.99 %

Eine Verwechselung mit basischem Salz erscheint dadurch ausgeschlossen, daß die Krystalle sich in jeder beliebigen Menge Wasser ohne jede Trübung auflösen. Es scheint, daß diese Bildungsweise von wasserfreiem neutralen Zinkchlorid in wässriger Lösung bisher nicht bekannt gewesen ist, wenigstens ist in den Handbüchern der Chemie darüber nichts zu finden.

Wasserfreies Zinkchlorid ist sehr hygroskopisch; es verbindet sich, wie bekannt, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Von diesen sind in der Litteratur angegeben: $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

¹ Z. anorg. Chem. 10, 78.

² Die Neutralität wurde durch Zusatz von Salzsäure zu basischem Salz so hergestellt, daß die Lösung auch beim Verdünnen mit viel Wasser klar blieb, auf Congopapier aber keine saure Reaktion zeigte.

Ersteres ist von SCHINDLER,¹ die anderen sind von ENGEL² beschrieben.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser erhielt SCHINDLER aus einer mit konzentrierter Salzsäure versetzten syrupdicken Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid. Der Mangel näherer Angaben über die Konzentration der Lösung erschwerte die Wiederholung des Versuches.

Aus einer solchen Lösung erhielt ich stets das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Die Analysenzahlen SCHINDLERS: Zn 39.80%, Cl₂ 43.81%, H₂O 16.39% lassen erkennen, daß dieselben eher dem Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser: Zn 39.87%, Cl₂ 43.56%, H₂O 16.57% entsprechen; es ist daher auch wahrscheinlich, daß derselbe ebenfalls dieses Salz in Händen gehabt hat.

Versuche, ohne Salzsäure zu dem Monohydrat zu gelangen, ergaben folgendes:

Läßt man eine in der Hitze hergestellte 86%ige Lösung von wasserfreiem neutralen Zinkchlorid langsam abkühlen, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Lösung, die nach einigen Stunden durch Reiben mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht werden kann. Das ausgeschiedene Salz ist nicht immer die gewünschte Modifikation mit einem Molekül Wasser, da diese, wie später erörtert wird, nur in labilem Zustand besteht. Ist dasselbe jedoch einmal entstanden, so ist durch Einsäen kleiner Krystalle in eine auch nur 82% Zinkchlorid enthaltende Lösung eine reichliche Krystallisation zu bewerkstelligen. Die so erhaltenen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich und bilden dünne sechseckige Täfelchen, die außerordentlich leicht an der Luft zerfließen und daher sehr schwer ganz trocken zur Analyse gebracht werden können. Letztere ergab daher einen kleinen Überschufs an Wasser, liefs aber keinen Zweifel, daß dem Salz die Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Berechnet für $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

		I.	II.	III.
Zn	42.21	41.16	—	— %
Cl	46.10	—	—	— "
H ₂ O	11.69	—	13.51	12.94 "
	100.00 %			

¹ *Magaz. Pharm.* 36, 45.

² *Compt. rend.* 102, 1111.

Beim Erwärmen des Salzes ist bei 28° eine teilweise Schmelzung zu beobachten, zugleich erfolgt aber eine Ausscheidung eines Krystallpulvers, das als wasserfreies Zinkchlorid erkannt wurde: gefunden 46.92% Zn, berechnet 47.84%.

Durch diese Reaktion ist das Salz scharf unterschieden von dem mit 1½ Mol. Wasser, welches bei dieser Temperatur geschmolzen ist und eine klare Flüssigkeit darstellt.

Die Verbindung des Zinkchlorids mit 1½ Mol. Wasser hat ENGEL sowohl als nicht zerfließlichen Anteil einer aus 79.9%igen Lösung wasserfreien Zinkchlorids erhaltenen Krystallmasse gewonnen, als durch Verdunsten einer Lösung im Exsiccator.

Das Salz kann schön krystallisiert erhalten werden durch Abkühlen einer 83%igen neutralen Lösung auf 0°. Dieselbe erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Erwärmt man diese auf 20°, um etwa vorhandene wasserreichere Modifikationen auszuschließen und läßt mit den verbleibenden Krystallen eine 81%ige Lösung, so erhält man große, schön ausgebildete Prismen, die an der Luft leicht zerfließen und bei 26° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Berechnet für $\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

		I.	II.
H_2O	16.57	17.60	17.14 %

Das Hydrat mit 2 Mol. Wasser erhielt ENGEL als den bei 16° zerfließlichen Anteil der oben erwähnten Lösung. Rein von Beimischungen anderer Hydrate ist dasselbe zu gewinnen durch Abkühlen einer 79%igen neutralen Lösung auf 0° und wie bei den vorhergehenden Modifikationen durch Übertragen einiger Krystalle in eine neue Lösung. Dasselbe bildet zusammenhängende Krystalllamellen, die bei 19° schmelzen.

Berechnet für $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

		I.	II.
H_2O	20.93	22.36	21.69 %

Die Angabe ENGELS, das Hydrat mit 3 Mol. Wasser entstehe durch Abkühlen einer 74%igen Lösung auf 0°, konnte ich nicht bestätigen, da stets Krystalle erhalten wurden, die einen Gehalt an wasserfreiem Zinkchlorid von 74.30, 74.45, 74.91% zeigten, während das Trihydrat nur 71.57% erfordern würde. Man könnte geneigt sein, die Krystalle als ein Gemisch der Modifikationen mit 2 Mol. und 3 Mol. Wasser anzusehen. Die gut ausgebildeten Krystalle,

welche man bei den verschiedensten Darstellungen erhält und welche alle den gleichen Schmelzpunkt haben, weisen jedoch darauf hin, daß eine einheitliche Substanz vorliegt, und zwar das Hydrat $\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit 75.14% ZnCl_2 und 24.86% Wasser. Dasselbe bildet groÙe rhombische Platten, die bei 13° schmelzen.

Wendet man aber, wie ENGEL bei seinem ersten Versuch auch angiebt, eine 70.5%ige Lösung an und kühlt dieselbe statt 24 Stunden auf 0° 2—3 Stunden auf —10 bis —15° ab, so krystallisieren groÙe, würfelähnliche, dem Kochsalz ähnlich geschichtete Krystalle aus, die den angegebenen Schmelzpunkt bei 7° zeigen und das Hydrat mit 3 Mol. Wasser darstellen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	28.43	28.76 %

Die Existenz der Salzmodifikationen: ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist also vollkommen bestätigt worden; außerdem wurde das Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ Wasser ermittelt. Ob noch ein wasserreicheres Salz besteht, habe ich nicht feststellen können.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen, die ETARD ausgeführt hat, geht derselbe von dem Hydrat mit 2 Mol. Wasser aus. Er hat Lösungen erhalten, deren Salzgehalt um 10 bis 15% geringer ist als derjenige der von mir hergestellten Lösungen; dieselben waren demnach nicht gesättigt. Als Kurven giebt er zwei Gerade an, deren eine von —20 bis 0°, deren andere von 0 bis +42° verläuft. Für einen Knick bei 0° habe ich keinen Anhalt gewinnen können.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen wurden nach bekannten Methoden durch Schütteln der im Überschufs vorhandenen fein gepulverten Substanz mit Wasser während 1—2 Stunden ausgeführt.¹ Das Gleichgewicht wurde so stets durch Lösen des Salzes erreicht, eine Übersättigung daher ausgeschlossen. Nach freiwilliger Ablagerung des überschüssigen Salzpulvers wurde die Lösung mit einer Pipette in verschließbare PlatingefäÙe gebracht, gewogen, mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und bis zur beginnenden Rotglut erhitzt.

¹ Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daß diese Zeit zur Sättigung genügt.

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht über die erhaltenen Werte der einzelnen Bestimmungen.

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm ZnCl_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnCl_2	
$\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-5°	64.50	4.24	
„	0°	67.58	3.62	
„	$+7^\circ$	71.57	3.00	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(0^\circ$	67.42	3.65)	
„	$+8^\circ$	71.96	2.94	
„	$+13^\circ$	75.14	2.50	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$(0^\circ$	67.56	3.62)	
„	$+10^\circ$	73.70	2.69)	
„	$+19^\circ$	79.07	2.00	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(0^\circ$	67.45	3.64)	
„	$(+10^\circ$	73.65	2.69)	
„	$+20^\circ$	80.08	1.88	
„	$+26^\circ$	83.43	1.50	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	0°	74.33	2.60	
„	$+11^\circ$	78.25	2.10	
„	$+27^\circ$	84.61	1.37	
ZnCl_2	$+15^\circ$	79.12	1.99	
„	$+20^\circ$	81.19	1.75	
„	$+41^\circ$	82.21	1.63	
„	$+60^\circ$	83.51	1.49	
„	$+100^\circ$	86.01	1.23	

In der folgenden Kurventafel (Fig. 1) sind die Löslichkeitsbestimmungen graphisch dargestellt, wozu das in der gesättigten Lösung vorhandene Verhältnis der Wassermoleküle zu einem Molekül Salz benutzt worden ist.

Die Löslichkeit des wasserfreien Zinkchlorids ist also wesentlich verschieden von derjenigen der wasserhaltigen Salze. Sie nimmt gegenüber diesen nur wenig mit steigender Temperatur zu. Von $+23^\circ$ an befindet sich das Salz im stabilen Zustand. Unterhalb dieser Temperatur ist es labil, die Löslichkeit jedoch bis $+20^\circ$ noch zu verfolgen; bei niedrigerer Temperatur geht es schnell durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser über.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser unterscheidet sich von den wasserreicheren Hydraten durch seine grössere Löslichkeit. Es ist nur im

labilen Zustände vorhanden. Die Löslichkeit desselben ist jedoch von 0 bis $+27^{\circ}$ gut zu verfolgen, da die Aufnahme von Wasser sehr langsam vor sich geht und es einiger Tage bedarf, bis eine Umsetzung in das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erfolgt ist. Unterhalb 0° findet aber eine schnelle Wasseraufnahme statt, und oberhalb 27° tritt schon in kürzester Zeit eine Spaltung unter Abscheidung von wasserfreiem Zinkchlorid ein.

Die Löslichkeit des Hydrats mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser nimmt mit steigender Temperatur rasch zu bis zum Schmelzpunkt bei 26° . Von 23° an ist dasselbe im labilen Zustand, eine Umsetzung in das wasserfreie Salz aber nach stundenlangem Halten des geschmolzenen Hydrats auf 26° nicht wahrzunehmen gewesen. Nur der Zusatz eines Krystalles wasserfreien Zinkchlorids veranlasste beim Reiben eine Trübung durch ausgeschiedenes wasserfreies Salz.

Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz.

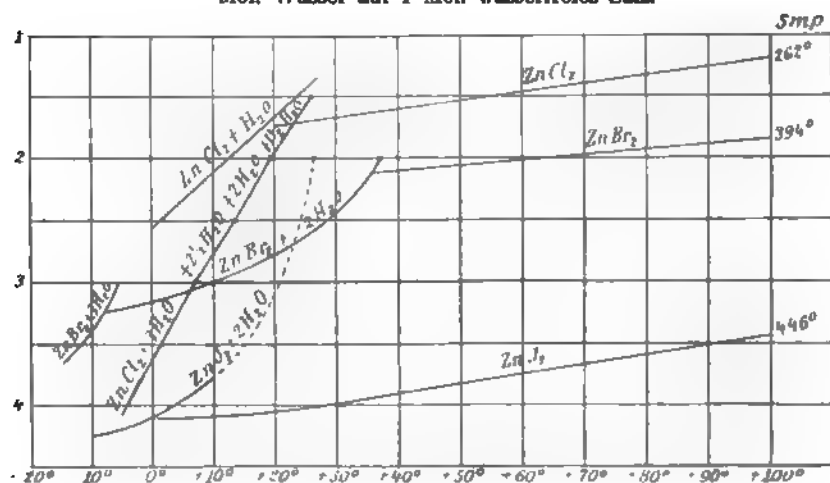


Fig. 1.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der wasserreicheren Hydrate ergaben fast die gleiche Löslichkeit mit dem vorhergehenden. Man hat vielfach beobachtet, daß die wasserärmeren Salzhydrate eine mit steigender Temperatur weniger steil ansteigende Löslichkeitskurve besitzen als die wasserreicheren. Bei dem Zinkchlorid gilt dies auch augenscheinlich für das Anhydrid und das Monohydrat gegenüber den wasserreicheren Hydraten. Zwischen diesen letzteren sind die Unterschiede nicht so leicht wahrnehmbar; sie sind aber auch hier vorhanden.

Geht man von der Löslichkeit des Hydrats $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ aus und betrachtet die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate als deren Übergangspunkte, so würde sich die Löslichkeit des Zinkchlorids von 5° bis $+26^\circ$ in einer bei $+7^\circ$, 13° und 19° gebrochenen Linie darstellen, deren Kurvenstücke mit abnehmendem Wassergehalte des Salzes an Steilheit mehr und mehr verlieren. Die Winkel, unter welchen sich die Einzelkurven schneiden, betragen jedoch nur einige Grade, so daß die gebrochene Linie im Ganzen nur wenig gekrümmt erscheint.

Ob thatsächlich die bezeichneten Schmelzpunkte mit den Übergangspunkten zusammenfallen, bzw. wieviel Temperaturgrade die Abweichung beträgt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

Die genaue Ermittlung der Einzelkurven würde gerade in der Nähe der Schmelzpunkte besondere Schwierigkeiten machen. Man konnte die Löslichkeit eines Hydrats erheblich unterhalb des Schmelzpunktes von wasserreicherem Salze verfolgen, ohne daß innerhalb mehrerer Stunden ein merklicher Übergang in das letztere erfolgte. Vermutlich braucht der Übergang zu seiner Vollendung eine sehr lange Zeit, dem geringen Löslichkeitsunterschied der Salzmodifikationen entsprechend.

Der Einfluß des Krystallwassers auf die Löslichkeit des Zinkchlorids, welcher für das erste Molekül Wasser bedeutend ist, verringert sich also für die weiter eintretenden Wassermoleküle, so daß in wasserreicheren Hydraten beinahe die gleiche Löslichkeit zukommt.

B. Zinkbromid.

Bis vor kurzer Zeit war dieses Salz nur in wasserfreiem Zustand bekannt. Beim Verdampfen einer durch Behandeln von Zink oder Zinkoxyd mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhaltenen Lösung des Salzes entsteht eine krystallinische Masse, die wie das Zinkchlorid stets basisches Salz enthält. Neutrales Zinkbromid in Form feiner, harter Oktoëder erhält man durch Auskrystallisieren einer übersättigten neutralen Lösung bei $+38$ bis 40° , die wie beim Zinkchlorid angegeben hergestellt wurde.

Berechnet für ZnBr_2 :		Gefunden:	
		I.	II.
Zn	28.88	28.06	28.57 %
Br	71.12	70.50	— „
<hr/>			
100.00 %			

Das Salz ist außerordentlich leicht zerfließlich und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer klaren Lösung.

Von Hydraten des Zinkbromids hat vor einigen Monaten LUBARSKY¹ ein solches mit 3 Mol. Wasser beschrieben. Als mir dies bekannt wurde, hatte ich bereits dasselbe Hydrat analysiert und außer diesem noch ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser ermittelt.

Kühlt man eine 86%ige Lösung von wasserfreiem neutralen Zinkbromid auf 0° ab, so bleibt dieselbe bei ruhigem Stehen einige Stunden übersättigt. Dann beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, die äußerst langsam wachsen; dieselben bestehen aus aneinander gelagerten rhombischen Tafeln. Regt man aber in der kalten, übersättigten Lösung die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstab an, so entstehen kleine, einzelne, oktaëdrische Krystalle derselben Zusammensetzung, entsprechend der Verbindung $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	24.90	25.13	—	— %
Br	61.30	60.82	—	— „
H ₂ O	13.80	14.48	14.30	14.23 „
<hr/>				
100.00 %				

Das Salz ist an der Luft außerordentlich leicht zerfließlich, in gut geschlossenen Gefäßen aber haltbar. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes darf man nur sehr wenig Substanz verwenden. Dieselbe schmilzt dann bei 37° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich jedoch schnell trübt. Beim Erwärmen größerer Mengen ist der Schmelzprozeß unvollständig, denn es tritt während desselben bei etwa 36°, zumal beim Umrühren eine Ausscheidung eines Krystallpulvers von wasserfreiem Zinkbromid ein.

Läßt man eine 80%ige Lösung neutralen wasserfreien Zinkbromids einige Stunden in einer Kältemischung bei —25° ruhig stehen, so scheiden sich neben warzenförmigen Krystallmassen vereinzelte kleine nadelförmige Kryställchen aus. Die warzenförmigen Ausscheidungen bestehen vermutlich aus einem Kryohydrat. Der Schmelzpunkt des Eises in der Lösung liegt bei —22°. Leitet man

¹ Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 470.

nun die Krystallisation so, daß dieses soeben zum Schmelzen gebracht wird, so wachsen die nadelförmigen Kryställchen langsam zu ansehnlichen prismatischen Säulen aus. Dieselben in einem mit einer Kältemischung umgebenen Rohr abgesaugt und durch Abpressen mit kaltem Fließpapier von der Lauge befreit, schmolzen bei -5° und entsprachen der Zusammensetzung $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	23.80	23.52	—	— %
Br	57.34	57.10	—	— „
H ₂ O	19.36	—	20.10	19.71 „
<hr/>				
100.00 %				

Ein Hydrat dieser Zusammensetzung hat, wie bereits bemerkt, LUBARSKY beschrieben. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt $-2\frac{1}{2}^{\circ}$ ist nach meinen Beobachtungen zu hoch. Ganz reine Substanz der verschiedensten Herstellung schmolz stets bei -5° .

Man kann also für das Zinkbromid leicht die drei Zustände ZnBr_2 , $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ beobachten. Ein Monohydrat habe ich nicht auffinden können, ebensowenig Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welche den betreffenden Hydraten des Zinkchlorids entsprechen würden.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen ergaben folgende Resultate, die von den ETARD'schen Bestimmungen durch einen Mehrgehalt von 3 bis 11 % Salz abweichen.

Siehe die Tabelle auf S. 250.

Die Löslichkeit ist also entsprechend den drei Zuständen: ZnBr_2 , $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ eine veränderliche.

Die Löslichkeitskurven (Fig. 1) schneiden sich im Gegensatz zu den Angaben ETARDS, der als Kurve eine gerade Linie angiebt, bei -8° und $+35^{\circ}$ unter beträchtlichem Winkel. Eine Weiterführung der Kurven; sowohl des wasserfreien Salzes unterhalb $+35^{\circ}$ als des Dihydrats unterhalb -8° , war nicht ausführbar, da die Aufnahme von Wasser unter Bildung des Di-, bzw. Trihydrats so schnell erfolgt, daß Löslichkeitsbestimmungen unmöglich waren. Die stabilen Zustände entsprechen bis -8° dem Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$, von -8° bis $+35^{\circ}$ dem Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$, darüber dem Anhydrid.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm ZnBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnBr_2	
$\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-15°	77.13	3.70	
„	-10°	78.45	3.43	
„	-5°	80.64	3.00	Schmpkt.
$\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-8°	79.06	3.31	
„	0°	79.55	3.21	
„	$+13^\circ$	80.76	2.98	
„	$+25^\circ$	82.46	2.66	
„	$+30^\circ$	84.08	2.36	
„	$+37^\circ$	86.20	2.00	Schmpkt.
ZnBr_2	$+35^\circ$	85.45	2.13	
„	$+40^\circ$	85.53	2.11	
„	$+60^\circ$	86.08	2.02	
„	$+80^\circ$	86.57	1.94	
„	$+100^\circ$	87.05	1.86	

C. Zinkjodid.

Auch das Zinkjodid war bis vor kurzer Zeit nur in wasserfreiem Zustande bekannt. Vor einigen Monaten hat LUBARSKY ein Hydrat mit 4 Mol. Wasser beschrieben. Ein solches habe ich nicht auffinden können, dagegen ist es gelungen, ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser darzustellen.

Aus einer bei 100° gesättigten Lösung, entsprechend einem Gehalt von ca. 83.5%, von wasserfreiem neutralen Zinkjodid erhält man bei Zimmertemperatur das Anhydrid ZnJ_2 . Geschieht die Abkühlung der übersättigten Lösung aber bei -8° , so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die wie das wasserreichere Zinkbromid gewonnen und analysiert wurden. Dieselben haben die Zusammensetzung: $\text{ZnJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:			Gefunden:		
		I.	II.	III.	
Zn	18.31	18.17	—	—	%
J	71.55	71.35	—	—	„
H_2O	10.14	—	11.05	10.38	„
100.00 %					

¹ Journ. russ. chem. Ges. 28, 470.

Das Salz bildet bei langsamem Ausscheiden prismatische Säulen, an der Luft leicht zerfließlich und bei gewöhnlicher Temperatur auch im geschlossenen Rohr nicht haltbar.

Erwärmt man dasselbe im Schmelzröhrchen, so geht eine Umsetzung, ohne daß vollständiges Schmelzen eintritt, bei ca. 27° vor sich. Das ausgeschiedene Salz ist wasserfreies Zinkjodid.

Die Umsetzung des Hydrats geht äußerst leicht von statten; schon bei 0° ist die Neigung vorhanden, zu zerfallen, denn man kann durch Rühren der Krystallisation, auch wenn schon wasserhaltige Krystalle vorhanden sind, die Umsetzung in wasserfreies Salz sofort hervorrufen. Zur Gewinnung und Erhaltung reiner Substanz ist daher eine niedrige Temperatur erforderlich.

Ein wasserreicheres Hydrat konnte nicht erhalten werden, selbst beim Abkühlen übersättigter Lösungen auf -30° während mehrerer Stunden.

Die Löslichkeit des Dihydrats und des Anhydrids wurde bestimmt mit folgendem Ergebnis.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm ZnJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnJ_2	
$\text{ZnJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-10°	80.50	4.29	
„	-5°	80.77	4.22	
„	0°	81.16	4.12	
„	$+10^{\circ}$	82.06	3.87	
„	$+22^{\circ}$	83.12	3.60	
„	$+27^{\circ}$	89.52	3.00	Schmelzpkt.
ZnJ_2	0°	81.11	4.13	
„	$+18^{\circ}$	81.20	4.10	
„	$+40^{\circ}$	81.66	3.98	
„	$+60^{\circ}$	82.37	3.79	
„	$+80^{\circ}$	83.05	3.63	
„	$+100^{\circ}$	83.62	3.48	

ETARD giebt den Salzgehalt der Lösung bei -5° auf 74%, bei den höheren Temperaturen erhielt er den meinen annähernde Werte.

Die Bestimmungen der Löslichkeit des Hydrats oberhalb 0° mußten wegen der leichten Spaltung desselben in sehr kurzer Zeit, 1) bzw. 4 Min., bewerkstelligt werden, so daß die Zahlen wohl

etwas zu niedrig ausgefallen sein dürften. Andererseits ist die Verfolgung der Kurven des wasserfreien Zinkjodids unterhalb 0° nicht gelungen, da stets eine Wasseraufnahme stattgefunden hatte. Bis 0° ist also das Salz mit 2 Mol. Wasser, oberhalb 0° das Anhydrid im Zustande der Stabilität. Einen Knick der Kurve bei $+17^{\circ}$, den ETARD gefunden, konnte ich nicht bestätigen.

Die erhaltenen Löslichkeitskurven sind in Fig. 1 zusammengestellt; dieselben schliessen sich den Beobachtungen von DE COPPET¹ über die Löslichkeit der Alkalihalogene an. Wie bei diesen ist die Löslichkeit der wasserhaltigen Modifikationen mit wachsender Temperatur eine schnell zunehmende, während diejenige der wasserfreien Salze beinahe proportional der Temperatur wächst. Die Kurven der letzteren laufen in fast gerader Richtung, schwach aufwärts gekrümmt, auf den Schmelzpunkt der Verbindung zu. Dieser bleibt während des ganzen Verlaufes der Kurven insofern maßgebend, als dem Zinkchlorid mit dem niedrigsten Schmelzpunkte (262°) überall die grösste, dem Jodzink mit dem Schmelzpunkte: 446° die geringste Löslichkeit zukommt, während das Bromid mit dem Schmelzpunkt: 394° in der Mitte steht.

Diese Regelmässigkeit würde vermutlich sich auch auf die niedrigeren Temperaturen ausdehnen, wenn nicht die auftretenden schwerer löslichen Hydrate der Stabilität des Anhydridsystems ein Ende bereiteten. Infolge dieser wechselnden Hydratzustände hört hier die Vergleichbarkeit auf, und die einzelnen Salze wechseln bei verschiedenen Temperaturen ihren Ort in der Reihenfolge der Löslichkeit je nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften der gerade vorhandenen Hydrate.

Man kann aus diesem Beispiel ersehen, wie sehr das „Krystallwasser“ die Natur der Verbindungen zu verändern vermag, und wie unrichtig es ist, dasselbe als einen nebensächlichen Bestandteil der Salze zu betrachten.

Ein naheliegender Vergleich der Zinksalze mit den analogen Salzen verwandter Metalle, z. B. des Magnesiums, scheitert ebenfalls am „Krystallwasser“. Die Halogenverbindungen dieses Metalls bilden mit 6 und 8 Mol. Wasser krystallisierte Hydrate, während die gleiche Menge Wasser mit den entsprechenden Zinksalzen ungesättigte Lösungen ergiebt.

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1883) 30, 411.

BODLÄNDER¹, welcher vor kurzer Zeit eine Beziehung der Löslichkeit von Salzen zu ihrer Bildungswärme gefunden hat, erwähnt in seinen Tabellen auch die Halogensalze des Zinks, ohne jedoch für die beobachtete Löslichkeit numerische Werte einzusetzen. Da man es bei Zimmertemperaturen für das Zinkchlorid mit Hydraten zu thun hat, für welche BODLÄNDER's Regeln nur beschränkte Gültigkeit haben, so sei hier nochmals daran erinnert, daß die Löslichkeiten der 3 Salze von etwa 35° ab eindeutig und mit einander vergleichbar sind.

II. Cadmiumsalze.

A. Cadmiumchlorid.

Das wasserfreie Cadmiumchlorid verbindet sich, wie das Zinkchlorid, unter Wärmeentwicklung mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Nach VON HUAER² existiert ein solches mit 2 Mol. Wasser. PICKERING³ und COHEN⁴ haben ein Hydrat mit 1 Mol. Wasser erhalten. Es ist mir nicht gelungen, das erstere Salz wiederzugewinnen; dagegen habe ich außer dem Monohydrat die beiden Hydrate: $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu isolieren vermocht.

Läßt man eine 58%ige Lösung von Cadmiumchlorid bei 38 bis 40° verdunsten, so scheiden sich lange, seidenglänzende, durch die ganze Flüssigkeit reichende Nadeln ab von der Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cd	55.72	55.71	55.70	— %
Cl	35.33	—	—	— „
H ₂ O	8.95	—	—	9.32 „
<hr/>				
100.00 %				

Das Salz verliert seinen Wassergehalt bei 100° nur langsam; erst bei 120—130° ist eine schnelle und vollständige Entwässerung zu erreichen.

Beim Auskrystallisieren einer der obigen gleich konz. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehen groÙe, durchsichtige, schiefwinkelige Krystalle, die des öfters säulenförmig ausgebildet sind,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 1. 55.

² *Wiener Akad. Ber.* 13, 449. 15, 23. 17, 331.

³ *Journ. Chem. Soc.* 1887, 75.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 71.

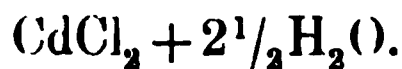
meist aber einzelne vollkommen entwickelte Krystalle darstellen; dieselben wachsen beim freiwilligen Verdunsten zu einer Grösse von mehreren Centimetern aus; an der Luft verwittern sie leicht, ohne zu zerfallen.

Zur Analyse gelangten einerseits vollkommen klare Krystalle, bei denen ein Einschluss von Wasser sicher nicht vorhanden war, andererseits solche, bei denen sich schon stark verwitterte Stellen zeigten. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel: $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet für		Berechnet für		Gefunden:				
$\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:		$\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.	III.	IV.	V.
Cd	51.15	49.12	—	—	—	49.11	48.91	— %
Cl	32.40	31.14	—	—	—	31.07	—	„
H ₂ O	16.45	19.74	19.81	19.70	—	—	—	18.90 „
100.00		100.00 %						

Nach diesen Zahlen ist es unzweifelhaft, dass das Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Herr Dr. Fock hatte die Güte, Krystalle dieser Verbindung einer Messung zu unterziehen; die mir freundlichst mitgeteilten Resultate füge ich hier an.



Krystallsystem: monoklin

$$a : b : c = 1.774 : 1 : 1.1124$$

$$\beta = 84^\circ 12'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} \infty P$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $p = \{111\} - P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$ und $n = \{210\} \infty P2$.

Die Krystalle sind bis zu mehreren Centimetern gross und zeigen unter einander meist recht verschiedenen Habitus. Von den angegebenen Formen treten $p = \{111\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $c = \{001\}$ regelmässig auf, und zwar gewöhnlich gleichmässig vorherrschend, nicht selten freilich auch in verzierter Ausbildung. Die Pinakone $a\{100\}$ und $b = \{010\}$ erscheinen dagegen mehr untergeordnet oder fehlen auch wohl ganz.

Das Prisma $n = \{210\}$ wurde nur an zwei Individuen in geringer Ausdehnung aufgefunden.

Beobachtet:	Berechnet:
$c : p = (001) : (111) = 52^{\circ} 58'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) = 58^{\circ} 5'$	—
$p : o = (111) : (\bar{1}11) = 64^{\circ} 39'$	—
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 74^{\circ} 54'$	$74^{\circ} 57'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 80^{\circ} 25'$	$80^{\circ} 38'$
$c : a = (001) : (100) = 84^{\circ} 19'$	$84^{\circ} 12'$
$p : a = (111) : (100) = 54^{\circ} 58'$	$54^{\circ} 54'$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) = 60^{\circ} 15'$	$60^{\circ} 27'$
$m : m = (210) : (2\bar{1}0) = 60^{\circ} 25'$	$60^{\circ} 43'$
$m : c = (210) : (001) = 85^{\circ} 10'$	$85^{\circ} 0'$
$m : p = (210) : (111) = 41^{\circ} 17'$	$41^{\circ} 11'$
$m : p = (210) : (\bar{1}\bar{1}1) = 84^{\circ} 15'$	$84^{\circ} 21'$
$m : o = (\bar{2}10) : (\bar{1}11) = 36^{\circ} 41'$	$36^{\circ} 31'$
$m : o = (\bar{2}10) : (\bar{1}\bar{1}1) = 79^{\circ} 2'$	$79^{\circ} 7\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen: Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zu $c\{001\}$, wenige Grade nach vorn im stumpfen Winkel β geneigt.

2 $E = \text{ca. } 100^{\circ}$ in Luft.

2 $E = 53^{\circ} 30'$ in Glas für Na-Licht. (FUESS-ADAM'scher Apparat). Dispersion der Axen nicht merklich.

Überläßt man eine 50—52% wasserfreien Salzes enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so entstehen Drusen derber Nadeln, die beim Berühren mit einem Glasstab oder Umschütteln der Lösung sich schnell umsetzen in kleine Kryställchen der obenerwähnten rhombischen Form. Es liegt also hier eine äußerst labile Form eines Salzes, vor und es gelingt auch nicht immer, dasselbe zu erhalten. Die Isolierung der Krystalle ist daher erschwert, und die Zahlen der Analyse nur annähernd genau. Die Krystalle wurden schnell aus der Lösung genommen und zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge befreit. Dieselben enthielten:

21.86, 21.74, 21.41, 21.10% Wasser.

Es ist anzunehmen, daß der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden wurde und dem Salz die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Es liegen dann 2 isomere Modifikationen desselben Hydrats vor. Beide verwittern an trockner Luft sehr leicht und gehen erwärmt

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.¹

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58%ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fließpapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Cd	43.92	43.18	43.33	—	— %
Cl	27.84	27.18	—	—	— „
H ₂ O	28.24	—	29.35	29.08	28.89 „
	<u>100.00</u>				

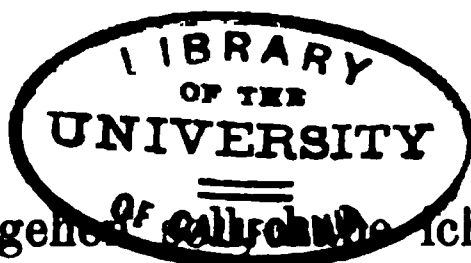
Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfließlich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schließt sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von WOROBEW² vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

¹ Es muß betont werden, daß die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, daß auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mußte, bevor der Gehalt $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, daß die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $\frac{1}{16}$ betragen.

² Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 458.



1.5 in ein solches mit 2 Mol. H_2O . übergehen, welches ich nicht auffinden können.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes:

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm $CdCl_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdCl_2$
$CdCl_2 + 4H_2O$	— 9°	43.58	13.16
„	0°	49.39	10.42
„	+ 10°	55.58	8.12
„	+ 15°	59.12	7.03
$CdCl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (rhombisch)	— 10°	44.35	12.76
„	0°	47.37	11.15
„	+ 18°	52.53	9.15
„	+ 30°	56.27	7.90
„	+ 36°	57.91	7.39
$CdCl_2 + 1H_2O$	+ 10°	57.47	7.52
„	+ 20°	57.35	7.56
„	+ 40°	57.51	7.51
„	+ 60°	57.77	7.43
„	+ 80°	58.41	7.24
„	+ 100°	59.52	6.90

Da bei 110° der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt, Bestimmungen der Löslichkeit also bei höherem Druck vorgenommen werden müssen, ist von einer Weiterführung der Kurve abgesehen worden. Die Versuche, die Löslichkeit des Anhydrids unterhalb 10° zu bestimmen, führten zu keinem Resultat, da jedesmal Aufnahme von Krystallwasser unter Bildung von Monohydrat stattgefunden hatte.

ETARD bezieht seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne die Existenz der Hydrate zu erwähnen; er gelangt zu einer unregelmäßig gekrümmten Linie ohne Schnittpunkte, deren Verlauf und deren Knicke keineswegs in Übereinstimmung sind mit den von mir erhaltenen Ergebnissen.

Die Schnittpunkte der in Fig. 2 aufgeführten Kurven liegen bei -5° und $+34^\circ$. Die Stabilität der Salzmodifikationen kommt dementsprechend bis -5° dem Tetrahydrat, von -5° bis $+34^\circ$ dem Salz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.¹

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58%ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fließpapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Cd	43.92	43.18	43.33	—	— %
Cl	27.84	27.18	—	—	— „
H ₂ O	28.24	—	29.35	29.08	28.89 „
	100.00				

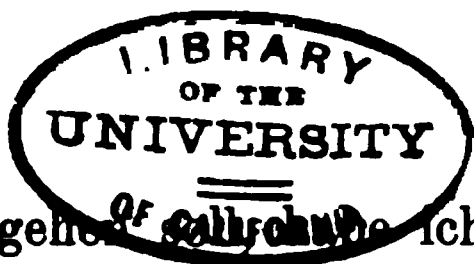
Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfließlich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schließt sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von WOROBEW² vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

¹ Es muß betont werden, daß die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, daß auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mußte, bevor der Gehalt $2\frac{2}{3}$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, daß die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2\frac{2}{3}$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $\frac{1}{16}$ betragen.

² *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 28, 458.



21 - 5 in ein solches mit 2 Mol. H_2O . übergehen ~~von salzsaurem~~ ich nicht auffinden können.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes:

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei /	Gramm $CdCl_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdCl_2$
$CdCl_2 + 4H_2O$	— 9°	43.58	13.16
„	0°	49.39	10.42
„	+ 10°	55.58	8.12
„	+ 15°	59.12	7.03
$CdCl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (rhombisch)	— 10°	44.35	12.76
„	0°	47.37	11.15
„	+ 18°	52.53	9.15
„	+ 30°	56.27	7.90
„	+ 36°	57.91	7.39
$CdCl_2 + 1H_2O$	+ 10°	57.47	7.52
„	+ 20°	57.35	7.56
„	+ 40°	57.51	7.51
„	+ 60°	57.77	7.43
„	+ 80°	58.41	7.24
„	+ 100°	59.52	6.90

Da bei 110° der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt, Bestimmungen der Löslichkeit also bei höherem Druck vorgenommen werden müssen, ist von einer Weiterführung der Kurve abgesehen worden. Die Versuche, die Löslichkeit des Anhydrids unterhalb 100° zu bestimmen, führten zu keinem Resultat, da jedesmal Aufnahme von Krystallwasser unter Bildung von Monohydrat stattgefunden hatte.

ETARD bezieht seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne die Existenz der Hydrate zu erwähnen; er gelangt zu einer unregelmäßig gekrümmten Linie ohne Schnittpunkte, deren Verlauf und deren Knicke keineswegs in Übereinstimmung sind mit den von mir erhaltenen Ergebnissen.

Die Schnittpunkte der in Fig. 2 aufgeführten Kurven liegen bei —5° und +34°. Die Stabilität der Salzmodifikationen kommt dementsprechend bis —5° dem Tetrahydrat, von —5° bis +34° dem Salz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz.

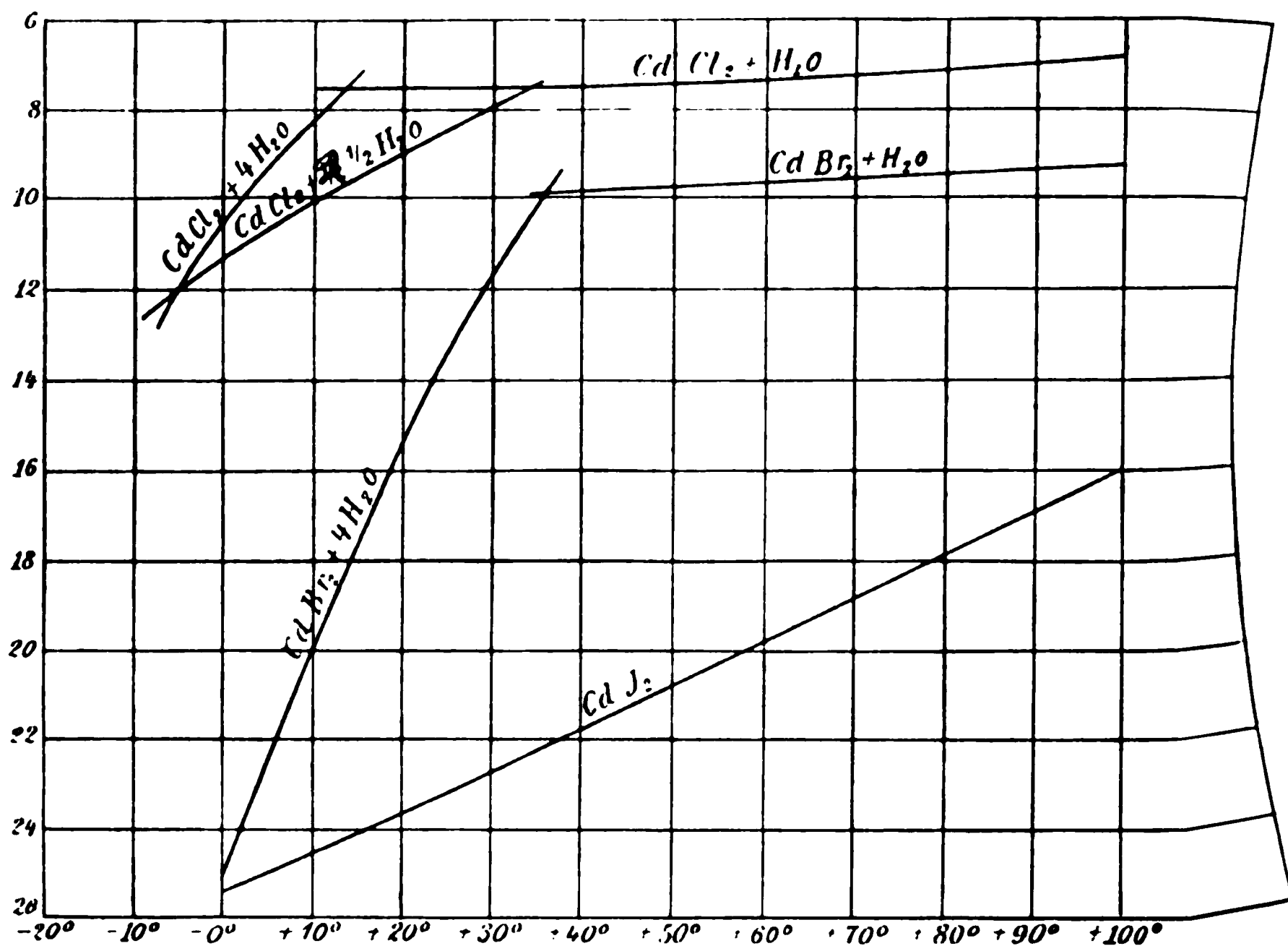


Fig. 2.

E. COHEN¹ hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungs-~~s-~~temperaturen auf elektrischem Wege den Übergangspunkt zum ~~Monohydrat~~ Monohydrat bei 34.10° gefunden, KOOR² dilatometrisch bei 33—33.72° ~~0~~°. Die Bestimmung des Übergangspunktes durch Löslichkeit stimmt ~~mit~~ also mit dem Werte COHEN's gut überein.

Während das Tetrahydrat noch bis +15° im labilen Zustande ~~be~~ verfolgt werden kann, geht die Spaltung des rhombischen 2½-~~s-~~ Salzes oberhalb 36° äußerst schnell vor sich, so daß eine Weiter-~~fu~~führung der Kurve nicht möglich ist. Dagegen ist die Aufnahme ~~se~~ von Wasser durch das Monohydrat nicht sehr energisch, so daß ~~is~~ man die Löslichkeit dieses im labilen Zustande bis +10° noch ~~h~~ gut bestimmen kann.

Man gelangt so bei +12° zu einem Schnittpunkte der Kurven ~~der~~ der beiden labilen Salzmodifikationen. Ein direkter Übergang ~~==~~

¹ Zeitschr. phys. Chem. 14, 17.

² Ebendasselbst.

des Monohydrats in das Tetrahydrat oder umgekehrt, der hiernach nicht unmöglich erscheint, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine Bestimmung der Löslichkeit der nadelförmigen Modifikation des Salzes mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser war nicht ausführbar, da der Übergang in das rhombische Salz beim Schütteln zu schnell erfolgt. Die Lösung, welche von den während einiger Stunden bei derselben Temperatur ausgeschiedenen Nadeln entnommen wurde, enthielt 54.35% CdCl_2 . In dieser Lösung schieden sich nach einigen Minuten freiwillig die leicht erkennbaren, kompakten Kryställchen des rhombischen Salzes aus, dessen gesättigte Lösung etwa 2% Salz weniger enthält.

Man hat es also mit 2 isomeren Modifikationen des Hydrats $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu thun, von welchen die eine, die nadelförmige, leichter löslich und labil, die andere, die rhombische, schwerer löslich und bei Zimmertemperatur stabil ist.

Die stabile rhombische Form ist durch die oben zitierte krystallographische Untersuchung des Herrn FOCK definiert worden. Es ist wahrscheinlich, daß die meisten früheren Forscher, welche sich mit dem Cadmiumchlorid beschäftigten, diese Modifikation in Händen gehabt haben unter der falschen Voraussetzung, daß sie nur 2 Mol. Wasser enthalte. Insbesondere gilt dies für die Untersuchung von E. COHEN. Andererseits ist aber früher unter derselben Voraussetzung auch schon die labile Modifikation beobachtet worden. Herr FOCK hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß er bereits im Jahre 1891¹ Krystalle des Cadmiumchlorids beschrieben hat, welche allem Anscheine nach mit der jetzt gefundenen nadelförmigen labilen Modifikation identisch sind. Die damals gemachte Annahme, daß die Substanz 2 Mol. Wasser enthalte, bedarf daher der Berichtigung.

Wie schon lange bekannt ist, besitzen die Cadmiumsalze Neigung zur Bildung komplexer Moleküle; man kann z. B. die von so vielen Seiten, zuletzt von MYLIUS und FUNK,² sowie KOHNSTAMM und COHEN³ festgestellte Formel des Cadmiumsulfats, $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, nicht anders verstehen als unter der Annahme, daß das Molekül des festen Salzes 3 Mol. CdSO_4 in Verbindung mit 8 Mol. Wasser

¹ *Zeitschr. Krystallographie* (1891) 19, 5.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 824.

³ *Ann. Phys. Chem.* (1898) 65, 344.

enthält. Die Existenz der Verbindung $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beweist, daß auch das Hydrat des Cadmiumchlorids aus mindestens zwei Teil-
molekülen zusammengesetzt ist; die Formel wird dann $(\text{CdCl}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Man wird diese Annahme auch für das Hydrat $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und für das Anhydrid machen müssen, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß bei dem Austritt von Wasser das Molekül gespalten wird.

Das Gleiche gilt aber auch für das Zinkchlorid, da hier die Existenz, sowohl von $(\text{ZnCl}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ als von $(\text{ZnCl}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ festgestellt ist.

B. Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrahydrat bekannt. Letzteres krystallisiert aus konzentrierten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in langen, derben Nadeln aus, die in Berührung mit der gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur stabil sind, an trockener Luft aber schnell verwittern. Beim Erwärmen derselben ist bei $36-38^\circ$ eine deutliche Umbildung wahrzunehmen, ohne daß vollständige Schmelzung eintritt. Läßt man daher eine Lösung oberhalb 38° zur freiwilligen Verdunstung stehen, so erhält man nicht mehr das Tetrahydrat, sondern lange, seidenglänzende Nadeln mit einem Wassergehalt, welcher einer Verbindung $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O 6.21 %	8.21	6.87	6.54 %

In Berührung mit Wasser geht dasselbe unterhalb 36° außerordentlich leicht in das Tetrahydrat über. Erwärmt verliert es bei 100° nur sehr langsam, bei 145° leicht und vollständig sein Krystallwasser.

Die sorgfältigsten Versuche, ein dem Cadmiumchlorid mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ analoges Hydrat des Bromids zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Es ist jedoch gelungen, aus den gemischten Lösungen beider Salze Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu erhalten, welche sowohl Chlorid, als Bromid enthalten; es würde nahe liegen, sie als isomorphe Mischung beider zu betrachten und anzunehmen, daß auch das Bromid selbst im stande ist, in der Modifikation mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser aufzutreten, daß diese Form aber erst einigermaßen beständig wird, wenn die Substanz einen Gehalt an Chlorid

besitzt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß bereits aus Lösungen, welche auf 2 Teile Bromid 1 Teil Chlorid enthalten, die Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser gewonnen werden können. Gleichwohl hat man es hier nicht mit isomorphen Mischungen, sondern mit einer bestimmten Doppelverbindung von der Zusammensetzung $(\text{CdCl}_2, \text{CdBr}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ zu thun, denn die aus Lösungen mit wechselndem Verhältnis von Chlorid und Bromid gewonnenen Krystalle hatten stets die gleiche Zusammensetzung.

Berechnet für $(\text{CdCl}_2, \text{CdBr}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Cd	41.10	40.38	40.51	41.26	—	—	—	%
Cl	13.03	13.10	—	—	—	—	—	„
Br	29.36	28.64	—	—	—	—	—	„
H ₂ O	16.50	17.50	—	—	17.27	17.02	16.89	„
<hr/> 100.00 %								

Die Form dieses Doppelsalzes scheint der labilen Form des Chlorids $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu entsprechen.

Ähnliche Erfahrungen wie hier sind von V. THOMAS¹ mit den gemischten Halogensalzen des Bleis gemacht worden, da es ihm gelang, die Existenz der Doppelverbindungen PbClBr und PbClI festzustellen.

Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgenden, den ETARD'schen Versuchen gleichkommenden Resultaten:

Es enthielt die gesättigte Lösung:

von	bei t	Gramm CdBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdBr_2
$\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0°	37.92	24.74
„	+ 18°	48.90	16.10
„	+ 30°	56.90	11.45
„	+ 38°	61.84	9.32
$\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 35°	60.29	9.95
„	+ 40°	60.65	9.80
„	+ 45°	60.75	9.76
„	+ 60°	61.10	9.62
„	+ 80°	61.29	9.54
„	+ 100°	61.63	9.41

¹ *Compt. rend.* 126, 1349. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 19, 488. 598.

- Der Schnittpunkt der Kurven (Fig. 2) liegt also bei $+36^{\circ}$, bei welcher Temperatur die Stabilität von dem einen auf das andere System übergeht. Oberhalb 100° waren Bestimmungen bei atmosphärischem Druck nicht ausführbar, da auch hier wie beim Chlorid der Siedepunkt der Lösung bald erreicht war.

C. Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur als wasserfreies Salz bekannt. Alle Versuche, durch Abkühlen übersättigter Lösungen krystallisierte Hydrate zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Die Existenz derselben muß daher bezweifelt werden.

Die gesättigte Lösung enthält in naher Übereinstimmung mit den von ETARD und von KREMERS gefundenen Werten:

bei	Gramm CdJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ_2
0°	44.39	25.41
18°	46.02	23.85
50°	49.35	20.87
75°	52.65	18.29
100°	56.08	15.92

Ein Vergleich der Cadmiumhalogensalze unter einander ließ bisher nur die Verschiedenheiten erkennen; das Chlorid sollte mit 2 Mol., das Bromid mit 4 Mol., das Jodid wasserfrei auftreten.

Während die Vergleichung der wasserreicheren Hydrate thatsächlich viel Analogien bietet, ergibt die Kurvenzeichnung (Fig. 2), daß hinsichtlich der Löslichkeit der Monohydrate des Chlorids und Bromids ein auffälliger Parallelismus vorhanden ist. Die Kurven würden bei dem Übergang zum Anhydrid jenseits 100° nur wenig gebrochen werden, denn ihr Verlauf hat bereits die Richtung nach dem Schmelzpunkt der anhydrischen Salze.

Das Chlorid mit dem niedrigeren Schmelzpunkt 541° bleibt vermutlich auch bei den höheren Temperaturen leichter löslich als das Bromid vom Schmelzpunkt 571° , so daß der Parallelismus gewahrt bleibt.

Anders verhält sich das Jodid. Dieses anhydrisch auftretende Salz hat zwar von allen 3 Verbindungen den niedrigsten Schmelz-

unkt (404°), aber bei Zimmertemperatur die geringste Löslichkeit. Dieses Verhältnis wird sich offenbar ändern, je mehr man sich dem Schmelzpunkt nähert; aus dem steilen Verlauf der Jodidkurve kann man schon ersehen, daß dieselbe bei einer ziemlich hoch gelegenen Temperatur die Kurven der beiden anderen Salze kreuzen wird.

Auf dem Gebiete der Beobachtung verhalten sich die Halogenide des Cadmiums denjenigen des Zinks insofern ähnlich, als die Löslichkeit vom Jodid über das Bromid zum Chlorid wächst; die Verbindungen des Cadmiums erinnern aber andererseits an die entsprechenden Quecksilbersalze, welche bei höheren Temperaturen ebenfalls eine schnelle Näherung der Löslichkeitskurven beobachten lassen.

Charlottenburg, Physikalisch-technische Reichsanstalt, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1899.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm ZnBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnBr_2	
$\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-15°	77.13	3.70	
„	-10°	78.45	3.43	
„	-5°	80.64	3.00	Schmpkt.
$\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-8°	79.06	3.31	
„	0°	79.55	3.21	
„	$+13^\circ$	80.76	2.98	
„	$+25^\circ$	82.46	2.66	
„	$+30^\circ$	84.08	2.36	
„	$+37^\circ$	86.20	2.00	Schmpkt.
ZnBr_2	$+35^\circ$	85.45	2.13	
„	$+40^\circ$	85.53	2.11	
„	$+60^\circ$	86.08	2.02	
„	$+80^\circ$	86.57	1.94	
„	$+100^\circ$	87.05	1.86	

C. Zinkjodid.

Auch das Zinkjodid war bis vor kurzer Zeit nur in wasserfreiem Zustande bekannt. Vor einigen Monaten hat LUBARSKY¹ ein Hydrat mit 4 Mol. Wasser beschrieben. Ein solches habe ich nicht auffinden können, dagegen ist es gelungen, ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser darzustellen.

Aus einer bei 100° gesättigten Lösung, entsprechend einem Gehalt von ca. 83.5%, von wasserfreiem neutralen Zinkjodid erhält man bei Zimmertemperatur das Anhydrid ZnJ_2 . Geschieht die Abkühlung der übersättigten Lösung aber bei -8° , so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die wie das wasserreichere Zinkbromid gewonnen und analysiert wurden. Dieselben haben die Zusammensetzung: $\text{ZnJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:			Gefunden:		
		I.	II.	III.	
Zn	18.31	18.17	—	—	%
J	71.55	71.35	—	—	„
H_2O	10.14	—	11.05	10.38	„
	100.00 %				

¹ Journ. russ. chem. Ges. 28, 470.

Alkohol, Wasser und Kaliumnitrat, von N. DODGE und L. C. GRATON.
(*The Journ. Phys. Chem.* 2, 498—501.)

Kaliumchlorid in wässerigem Aceton, von J. F. SNELL. (*The Journ. Phys. Chem.* 2, 457—491.)

Bemerkungen zu Herrn A. EPPLER's Arbeit: „Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande“, von G. LINCK. (*Zeitschr. Krystallogr.* 30, 608—609.)

Was ist ein chemisches Individuum? von F. WALD. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 13—16.)

Die thermischen Wirkungen der Verdünnung, von J. H. POLLOK.
(*Proc. Chem. Soc.* [1898/99] 202, 8—9.)

Die hydrolytische Dissoziation und die Thermochemie, von GUSTAV PLATNER. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 229—232.)

Nach Ansicht des Verf. ist die ganze Thermochemie „ein einziger großer Beweis für die hydrolytische Dissoziation“. *Schaum.*

Über das elektrische Leitvermögen reiner Substanzen, von R. ABEGG.
(*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 353—355.)

Verf. sucht die Regel, daß bei gewöhnlicher Temperatur keine einheitliche, reine Flüssigkeit eine nennenswerte, elektrolytische Leitfähigkeit besitzt, in Beziehung zu den neuerdings für das Leitvermögen als gültig erkannten Gesetzmäßigkeiten zu bringen. Die Bedingungen für elektrolytisches Leitungsvermögen sind folgende:

1. Die Körper müssen das Material zur Ionenbildung enthalten, also Komponenten, welche im stande sind, die elektrischen Ionenladungen auf sich zu nehmen.

2. Die den Molekularzustand beeinflussenden äußeren Bedingungen müssen die Ionenbildung begünstigen; dies ist in um so höherem Grade der Fall, je höher die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in welchem sich der dissoziierbare Stoff befindet. Ferner muß der Stoff möglichst weitgehend in direkt dissoziierbaren, also nicht in polymeren Molekeln vorhanden sein.

Anscheinend ist nun eine hohe Dielektrizitätskonstante häufig (möglicherweise ursächlich) mit starker Polymerisation verbunden; diese Tatsache ist dem Zustandekommen gut leitender, reiner Stoffe ungünstig. Nur Äthylnitrat ($C_2H_5NO_3$) und Benzonitril (C_6H_5CN) vereinigen beträchtliche Dielektrizitätskonstante mit dem Assoziationsfaktor 1; da aber erfahrungsgemäß die Reste C_2H_5 und C_6H_5 zur Kationenbildung nicht geeignet sind, tritt trotz der günstigen Komplexe NO_3 und CN keine elektrolytische Dissoziation ein. Die große Tendenz des NO_3 , sich mit Ionenladung zu verbinden (Leichtlöslichkeit und hoher Dissoziationsgrad aller Nitrate), trägt nach Ansicht des Verf. vielleicht mit zur Explosivität des Äthylnitrats bei.

Günstige Verhältnisse für die Leitfähigkeit an reinen Substanzen scheinen nur bei geschmolzenen Salzen vorzuliegen; hier ist das Ionen-

material das denkbar beste; über die Polymerisation ist nichts bekannt; die Dielektrizitätskonstante ist wahrscheinlich sehr hoch. Nach einer annähernden Rechnung scheint beispielsweise geschmolzenes Chlorsilber $\frac{1}{100}$ norm. in Bezug auf seine Ionen zu sein, während die sonst am stärksten selbstdissoziierte Flüssigkeit anderer Art, das Wasser, nur eine Ionenkonzentration von etwa $\frac{1}{10}$ Million besitzt.

Außer den drei Faktoren Ionenmaterial, Molekularzustand und Dielektrizitätskonstante, kommt noch die Fähigkeit der Ionen, sich mit Molekülen des Lösungsmittels zu assoziieren, in Betracht, welche der elektrolytischen Dissoziation günstig ist. Auf diesem Einfluß beruht vielleicht die große Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem NH_3 , da NH_3 , wie die Metallammoniakverbindungen beweisen, große Assoziationsfähigkeit an Ionen besitzt (Analogie mit dem assoziationsfähigen Wasser und den Hydraten). Es wäre interessant, zu untersuchen, ob Salze in Lösung von stark dielektrischen, jedoch nicht polymerisierten Lösungsmitteln erhebliche Dissoziation erfahren.

Schaum.

Chemische Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung, von M. BERTHELOT. I—VII. Abhandlung. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 5—103.)

Die Arbeiten behandeln die bereits im 123. Band der *Compt. rend.* mitgeteilten Versuchsergebnisse.

Schaum.

Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen Theorie, von R. MEWES. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 217—223.)

Neutralisation, Lösung und Elektrolyse, von G. PLATNER. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 199—205.)

Die Änderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme, von C. MATIGNON. (*Compt. rend.* 128, 103—104.)

Die an Ammoniakverbindungen der Metallchloride ausgeführten Untersuchungen führten zu folgendem Satz: Wenn ähnliche Systeme sich bei gleichem Dissoziationsdruck dissoziieren, ist die Änderung der Entropie die nämliche.

Schaum.

Über einige Apparate zur Elektrolyse, von J. RIBAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 81—85.)

Verbesserte (?) Bürette, von J. L. SAMMIS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 42—43.)

Apparat zur Analyse von Gasgemischen, von F. LORENZEN. (*Chem. Ztg.* 23, 81.)

Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen, von ED. JÄGER. (Prospekt von PETERS & ROST.)

Dichtebestimmung pulverförmiger Körper, von E. LENOBLE. (*Ann. chim. anal. appl.* 4, 44—46.)

Bemerkung über das Spektrum des Wasserstoffs, von Th. W. RICHARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 172—174.)

Bemerkung über die Überführungszahl des Wasserstoffs, von W. D. BANCROFT. (*The Journ. Phys. Chem.* 2, 496—497.)

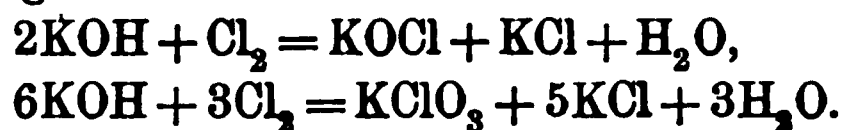
Die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali nach dem Verfahren von HARGREAVES-BIRD, von T. L. BAILEY. (*Chem. Ztg.* 23, 21.)

Allgemeine Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod, welche in ihren Silbersalzen gemischt vorliegen, von H. BAUBIGNY. (*Compt. rend.* 128, 51—54.)

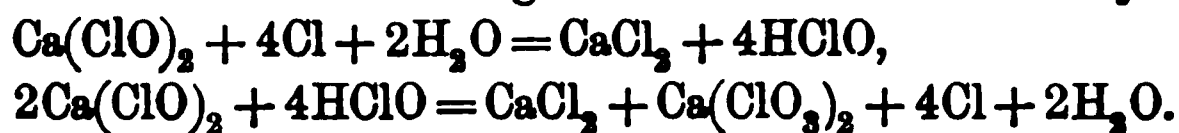
Über die Gegenwart und Bestimmung des Chlors in den Pflanzen, von M. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 128, 23—26.)

Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen, von F. FÖRSTER und F. JORRE. (*Journ. prakt. Chem.* 59, 53—101.)

Die Einwirkung von Chlor auf Alkalihydroxyde wird in den Lehrbüchern meist unrichtig interpretiert; gewöhnlich wird angegeben, daß auf kalte, verdünnte Alkalilaugen Chlor unter Bildung von Hypochloriten einwirkt, während es in heißen und konz. Lösungen Chlorit bildet, im Sinne der Gleichungen:



GAY-LUSSAC hatte aber bereits festgestellt, daß unterchlorigsaures Salz, welches durch Einleiten von Chlor in Alkali bereitet war, sich bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam in das Chlorat umwandelt, falls die Flüssigkeit kein Chlor im Überschuss enthält; ist dies jedoch der Fall, so erfolgt nach seinen Untersuchungen rasche Umwandlung in das Chlorat unter Sauerstoffentwicklung. Das Wesentliche für die Chloratbildung ist nach GAY-LUSSAC nicht größere Konzentration oder Hitze, sondern ein kleiner Überschuss von freiem Chlor. GAY-LUSSAC's Beobachtungen sind von LUNGE und LANDOLT bestätigt worden. Die Wirkung des Chlors wird von ihnen in dem Sinne interpretiert, daß das Chlor aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure frei macht, welche ihrerseits dann das Hypochlorit unter Neubildung von Chlor zu Chlorat oxydiert:



Aus dem sehr umfangreichen, experimentellen Material der Verf. seien folgende Ergebnisse hervorgehoben. Die von GAY-LUSSAC, sowie von LUNGE und LANDOLT gemachten Beobachtungen wurden völlig bestätigt; die Anwendung heißer Alkalilösungen ist zur Chloratbildung nicht nur nicht erforderlich, sondern sogar unzweckmäßig.

Zusatz kleiner Mengen von freier Säure zu der Lösung von Hypochloriten hat den nämlichen Erfolg, wie die Anwesenheit von freiem Chlor, je größer die Menge der in Freiheit gesetzten, unterchlorigen Säure ist, desto schneller vollzieht sich natürlich die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat.

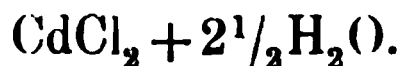
meist aber einzelne vollkommen entwickelte Krystalle darstellen; dieselben wachsen beim freiwilligen Verdunsten zu einer Gröfse von mehreren Centimetern aus; an der Luft verwittern sie leicht, ohne zu zerfallen.

Zur Analyse gelangten einerseits vollkommen klare Krystalle, bei denen ein Einschluss von Wasser sicher nicht vorhanden war, andererseits solche, bei denen sich schon stark verwitterte Stellen zeigten. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel: $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet für		Berechnet für		Gefunden:				
$\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:		$\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.	III.	IV.	V.
Cd	51.15	49.12	—	—	—	49.11	48.91	—
Cl	32.40	31.14	—	—	—	31.07	—	—
H ₂ O	16.45	19.74	19.81	19.70	—	—	—	18.90
100.00		100.00		%				

Nach diesen Zahlen ist es unzweifelhaft, dass das Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Herr Dr. Fock hatte die Güte, Krystalle dieser Verbindung einer Messung zu unterziehen; die mir freundlichst mitgeteilten Resultate füge ich hier an.



Krystallsystem: monoklin

$$a : b : c = 1.774 : 1 : 1.1124$$

$$\beta = 84^\circ 12'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} \propto P$, $a = \{100\} \propto P \propto$, $b = \{010\} \propto P \propto$, $p = \{111\} - P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$ und $n = \{210\} \propto P2$.

Die Krystalle sind bis zu mehreren Centimetern groß und zeigen unter einander meist recht verschiedenen Habitus. Von den angegebenen Formen treten $p = \{111\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $c = \{001\}$ regelmässig auf, und zwar gewöhnlich gleichmässig vorherrschend, nicht selten freilich auch in verzierter Ausbildung. Die Pinakone $a\{100\}$ und $b = \{010\}$ erscheinen dagegen mehr untergeordnet oder fehlen auch wohl ganz.

Das Prisma $n = \{210\}$ wurde nur an zwei Individuen in geringer Ausdehnung aufgefunden.

Über Prozesse, bei welchen die von C. LINDE erfundene Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft Anwendung finden kann, von W. HEMPEL. (*Chem. Ind.* 22, 1—6.)

Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von W. STAEDEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 3143—3144.)

Über Dichte und Molekulargewichte des Ozons, von M. GRÖGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3174—3176.)

Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 221—222.)

Über eine neue Bildungsweise der dritten Modifikation des Schwefels, von W. SALOMON. (*Kryst. Zeitschr.* 30, 605—608.)

Verf. konnte die durch Abkühlen von Schwefeltröpfchen erhaltene zweite monokline Schwefelmodifikation im Gegensatz zu den Angaben von GERNEZ, MUTHMANN und BRUHNS lange Zeit unverändert aufbewahren. Verf. beobachtete, daß die Krystalle auf Kosten der in der nächsten Nähe befindlichen (nicht mit ihnen in direkter Berührung stehenden) Tröpfchen wachsen, und glaubt, daß die Verdampfung der überkühlten Schwefeltröpfchen im Anziehungsbereich der Krystalle ein physikalisch interessanter und wohl noch nie beobachteter Vorgang sei. Ref. muß dazu bemerken, daß ein solches Wachsen von Krystallen auf Kosten in der Nähe befindlicher, unterkühlter Tropfen eine Folge der Thatsache ist, daß eine unterkühlte Flüssigkeit als metastabile Phase einen höheren Dampfdruck besitzt, als die stabile krystallisierte Form bei der nämlichen Temperatur und infolgedessen ein isothermer Destillationsprozeß zu stande kommen muß. Übrigens ist von V. GOLDSCHMIDT ein sehr schöner Fall eines solchen Destillationsvorganges am Furfuraldoxim beobachtet und sachgemäß erklärt worden. (*Kryst. Zeitschr.* 28, 169—173.) *Schaum.*

Die Bereitung von Normallösungen von Schwefelsäure, von A. MARSHALL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 18, 3—6.)

Titration von Persulfaten, von M. LE BLANC und M. ECKARDT. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 355—357.)

Bemerkung über die Dichten von „atmosphärischem Stickstoff“, reinem Stickstoff und Argon, von W. RAMSAY. (*Chem. News* 79, 13.)

Verf. giebt eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren bestimmten Dichten der genannten Gase und zeigt, daß sich bei Kenntnis des Gehaltes des atmosphärischen Stickstoffs an Argon die Dichte dieser beiden Gase aus den übrigen Daten in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten berechnen lassen. *Schaum.*

Über eine Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach E. ULSCH, von L. BRANDT. (*Chem. Ztg.* 23, 22.)

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser und im abgetriebenen Gaswasser, von LUBBERGER. (*Journ. Gasbel.* 42, 1—4.)

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.¹

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58%ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fließpapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Cd	43.92	43.18	43.33	—	— %
Cl	27.84	27.18	—	—	— „
H ₂ O	28.24	—	29.35	29.08	28.89 „
	<u>100.00</u>				

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfließlich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schließt sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von WOROBEW² vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

¹ Es muß betont werden, daß die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, daß auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mußte, bevor der Gehalt $2\frac{3}{4}$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, daß die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2\frac{3}{4}$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $\frac{1}{16}$ betragen.

² Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 458.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. II. Die Einwirkung reduzierender Stoffe auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. III. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. IV. Die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

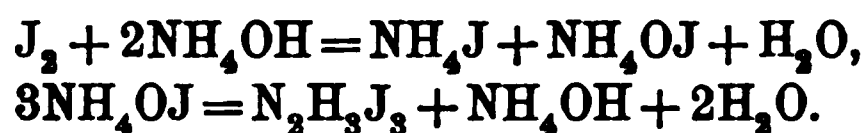
Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. V. Die Einwirkung von Alkalihydraten, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VI. Die Einwirkung von Säure auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VII. Theorie der Bildung und der Reaktion des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 17—22.)

Schöne Krystalle von Jodstickstoff werden durch Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von Kaliumhypoiodid erhalten. Reduktionsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Jodwasserstoff und Ammoniak. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes ist stets $N_2H_3J_3$. Im Licht zerfällt er (in Ammoniak suspendiert) in Stickstoff und Jodwasserstoff. Alkalihydrate zersetzen ihn vornehmlich unter Bildung von Ammoniak und Kaliumhypoiodit, welches schnell in Jodid und Jodat zerfällt.

Säuren bewirken Bildung von unterjodiger Säure. Für die Bildung des Jodstickstoffes aus Jod und Ammoniumhydroxyd werden die Gleichungen aufgestellt:



Die Umwandlung des Ammoniumhypoiodits in Jodstickstoff ist keine vollständige, vielmehr handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion. Das Gleichgewicht steht im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz, wenn man die Konzentration des elektrolytisch dissoziierten Ammoniumhydroxyds und nicht die Gesamtkonzentration desselben in Betracht zieht. *Schaum.*

Umsetzungen zwischen gewissen Salzen in Lösungen in flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 1—9.)

Es wurde festgestellt, welche Fällungsreaktionen in Lösungen der Nitrate in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze hervorgerufen werden. *Schaum.*

Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 8—14.)

Das flüssige Ammoniak zeigt sowohl in physikalischer als in chemischer Hinsicht mancherlei Analogien mit dem Wasser. Die Dielektrizitätskonstante

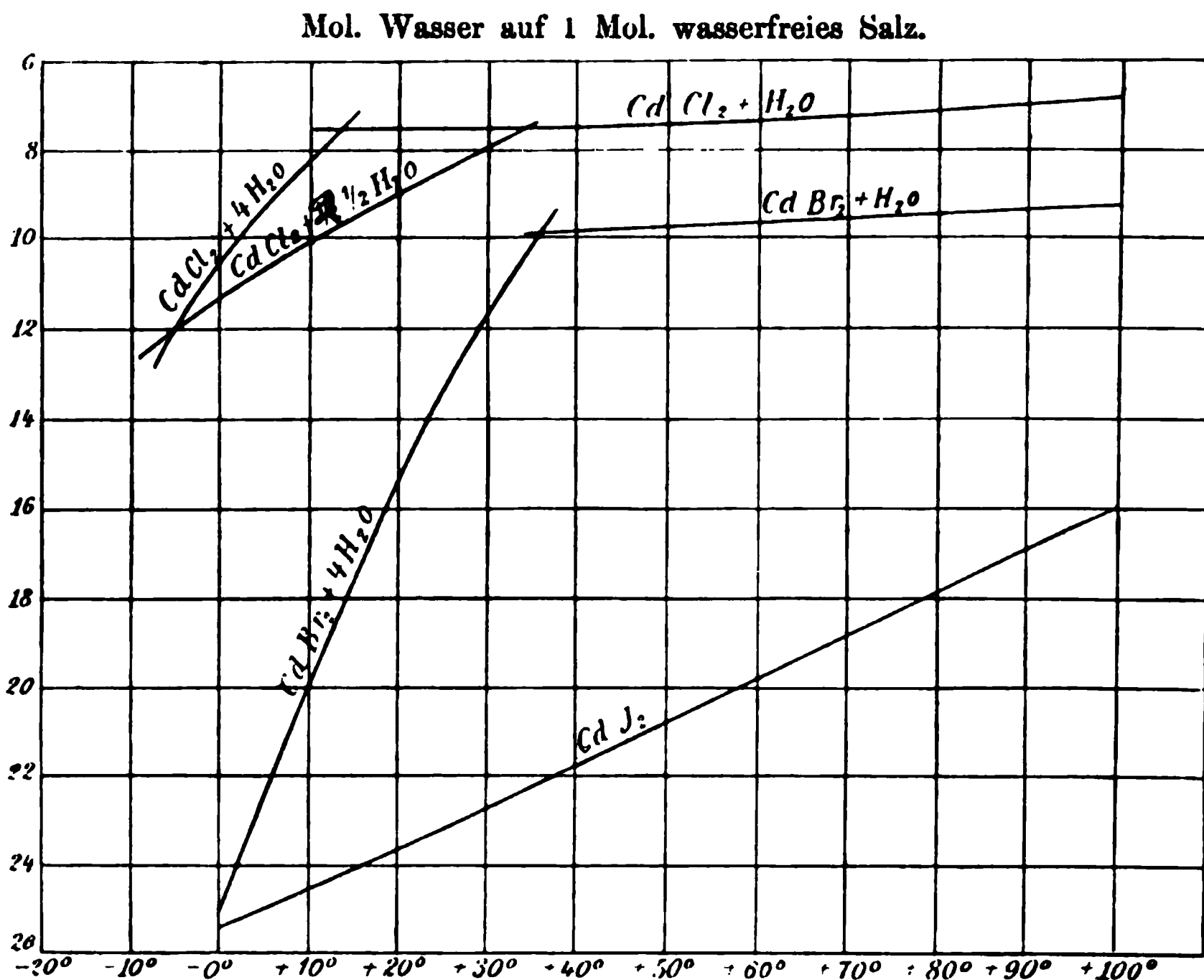


Fig. 2.

E. COHEN¹ hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege den Übergangspunkt zum Monohydrat bei 34.10° gefunden, KOOS² dilatometrisch bei $33-33.72^\circ$. Die Bestimmung des Übergangspunktes durch Löslichkeit stimmt also mit dem Werte COHEN's gut überein.

Während das Tetrahydrat noch bis $+15^\circ$ im labilen Zustande verfolgt werden kann, geht die Spaltung des rhombischen $2\frac{1}{2}$ -Salzes oberhalb 36° äußerst schnell vor sich, so daß eine Weiterführung der Kurve nicht möglich ist. Dagegen ist die Aufnahme von Wasser durch das Monohydrat nicht sehr energisch, so daß man die Löslichkeit dieses im labilen Zustande bis $+10^\circ$ noch gut bestimmen kann.

Man gelangt so bei $+12^\circ$ zu einem Schnittpunkte der Kurven der beiden labilen Salzmodifikationen. Ein direkter Übergang

¹ Zeitschr. phys. Chem. 14, 17.

² Ebendasselbst.

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds, von SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL. (*Compt. rend.* 128, 309—312.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von G. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 128, 307—309.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 128, 98—101.)

Über die Bedingungen der Bildung der Alkalikarbide, der Erdalkaliskarbide und des Magnesiumkarbids, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 145—152.)

Die Ergebnisse wurden bereits in den *Compt. rend.* 126, 302—308, mitgeteilt. Schaum.

Über Acetylenkupfer, von M. FREUND und L. MAI. (*Acetylen in Wissensch. u. Indust.* [1898], 285—286.)

Acetylenpulver explodiert nur dann freiwillig, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft, resp. Sauerstoff ausgesetzt war. Erfolgt die Explosion in einer Acetylenatmosphäre, so teilt sie sich derselben nicht mit. Schaum.

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma, von J. MOROZEVICZ. (*Tschermaks Mitteilungen* 18, 105—240.)

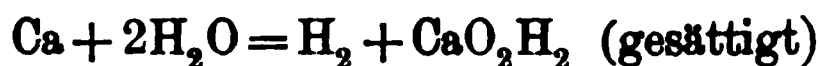
Analysen von Tysonit, Bastnäsit, Prosopit, Jeffersonit, Covellit und Enargit, von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 7, 51—57.)

Bestimmung der Borsäure, von F. A. GOOCH und L. C. JONES. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 34—40.)

Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von F. S. SHIVER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 33—42.)

Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes, ausgehend von den Elementen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 128, 384—387.)

Für die Reaktion



wurde im Mittel die Wärmetönung zu 94.10 Cal. bestimmt. Hieraus ergibt sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes CaO zu 145 Cal. und diejenige des festen CaO_2H_2 zu 229.1 Cal. Die Bildungswärme des Kalkes ist größer als die der Oxyde von K, Na, Li. Diese Metalle werden aus ihren Oxyden durch Ca ausgeschieden. Schaum.

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 128, 95—98.)

Über das mittels Strontiumkarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphoreszierende Strontiumsulfid, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 128, 427.)

Verdrängung von Metallen durch Magnesium, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* 79, 75—76.)

Das Formaldoxim als Reagenz zum Nachweis der Gegenwart geringer Spuren Kupfer, von A. BACH. (*Compt. rend.* 128, 363—365.)

enthält. Die Existenz der Verbindung $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beweist, daß auch das Hydrat des Cadmiumchlorids aus mindestens zwei Teilmolekülen zusammengesetzt ist; die Formel wird dann $(\text{CdCl}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Man wird diese Annahme auch für das Hydrat $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und für das Anhydrid machen müssen, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß bei dem Austritt von Wasser das Molekül gespalten wird.

Das Gleiche gilt aber auch für das Zinkchlorid, da hier die Existenz, sowohl von $(\text{ZnCl}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ als von $(\text{ZnCl}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ festgestellt ist.

B. Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrahydrat bekannt. Letzteres krystallisiert aus konzentrierten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in langen, derben Nadeln aus, die in Berührung mit der gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur stabil sind, an trockener Luft aber schnell verwittern. Beim Erwärmen derselben ist bei $36\text{--}38^\circ$ eine deutliche Umbildung wahrzunehmen, ohne daß vollständige Schmelzung eintritt. Läßt man daher eine Lösung oberhalb 38° zur freiwilligen Verdunstung stehen, so erhält man nicht mehr das Tetrahydrat, sondern lange, seidenglänzende Nadeln mit einem Wassergehalt, welcher einer Verbindung $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O 6.21 %	8.21	6.87	6.54 %

In Berührung mit Wasser geht dasselbe unterhalb 36° außerordentlich leicht in das Tetrahydrat über. Erwärmt verliert es bei 100° nur sehr langsam, bei 145° leicht und vollständig sein Krystallwasser.

Die sorgfältigsten Versuche, ein dem Cadmiumchlorid mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ analoges Hydrat des Bromids zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Es ist jedoch gelungen, aus den gemischten Lösungen beider Salze Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu erhalten, welche sowohl Chlorid, als Bromid enthalten; es würde nahe liegen, sie als isomorphe Mischung beider zu betrachten und anzunehmen, daß auch das Bromid selbst im stande ist, in der Modifikation mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser aufzutreten, daß diese Form aber erst einigermaßen beständig wird, wenn die Substanz einen Gehalt an Chlorid

Volumetrische Bestimmung des Cers, Anwendung, von A. JOB. (*Compt. rend.* 128, 101—102.)

Über die Peroxydation des in Alkalikarbonaten gelösten Cers, von A. JOB. (*Compt. rend.* 128, 178—181.)

Über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde, von H. HÉLIER. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 43—44.)

Elektrolytisches Bleiweiß, von A. ZUCKER. (*Pharm. Ztg.* 44, 22—23.)

Über ein neues Chromoxydhydrat, von C. BAUGE. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 44—47.)

Über den gleichen Gegenstand wurde bereits in den *Compt. rend.* 127, 551—553, berichtet. *Schaum.*

Über die Analyse von Molybdänverbindungen, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 79, 2—5 und 14—15.)

Zur Bestimmung des Wolframs, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 79, 64—66.)

Die Bestimmung von Mangan mit Kaliumpermanganat, von F. W. DAW. (*Chem. News* 79, 25.)

Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflusse von Katalysatoren, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 33—78.)

Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode, von WILLENZ. (*Ann. Chim. anal. app.* 4, 37—41.)

Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente, von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* 128, 207—211.)

Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegierungen, von H. v. JÜPTNER. (*Stahl und Eisen* 19, 23—28.)

Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit, von C. DE CHALMOT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 59—66.)

Eisentitanlegierung, von ROSSI. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 332—333.)

Über die Legierungen von Eisen und Nickel, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 128, 304—307.)

Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt, von N. RUSTING. (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 11, 42.)

Der Schnittpunkt der Kurven (Fig. 2) liegt also bei $+36^{\circ}$, bei welcher Temperatur die Stabilität von dem einen auf das andere System übergeht. Oberhalb 100° waren Bestimmungen bei atmosphärischem Druck nicht ausführbar, da auch hier wie beim Chlorid der Siedepunkt der Lösung bald erreicht war.

C. Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur als wasserfreies Salz bekannt. Alle Versuche, durch Abkühlen übersättigter Lösungen krystallisierte Hydrate zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Die Existenz derselben muß daher bezweifelt werden.

Die gesättigte Lösung enthält in naher Übereinstimmung mit den von ETARD und von KREMERS gefundenen Werten:

bei	Gramm CdJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ_2
0°	44.39	25.41
18°	46.02	23.85
50°	49.35	20.87
75°	52.65	18.29
100°	56.08	15.92

Ein Vergleich der Cadmiumhalogensalze unter einander ließ bisher nur die Verschiedenheiten erkennen; das Chlorid sollte mit 2 Mol., das Bromid mit 4 Mol., das Jodid wasserfrei auftreten.

Während die Vergleichung der wasserreicheren Hydrate thatsächlich viel Analogien bietet, ergibt die Kurvenzeichnung (Fig. 2), daß hinsichtlich der Löslichkeit der Monohydrate des Chlorids und Bromids ein auffälliger Parallelismus vorhanden ist. Die Kurven würden bei dem Übergang zum Anhydrid jenseits 100° nur wenig gebrochen werden, denn ihr Verlauf hat bereits die Richtung nach dem Schmelzpunkt der anhydrischen Salze.

Das Chlorid mit dem niedrigeren Schmelzpunkt 541° bleibt vermutlich auch bei den höheren Temperaturen leichter löslich als das Bromid vom Schmelzpunkt 571° , so daß der Parallelismus gewahrt bleibt.

Anders verhält sich das Jodid. Dieses anhydrisch auftretende Salz hat zwar von allen 3 Verbindungen den niedrigsten Schmelz-

oxyd wird nachher zerstört und die Lösung durch Zinkstaub reduziert, wobei die Jodate in Jodide umgewandelt werden.

Die Lösung kann nun entweder mit Essigsäure angesäuert und mit Baryumacetat gefällt werden; aus der von Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit kann das Jod als Jodsilber ausgeschieden werden; oder man fällt zuerst das Jod mit Silbernitrat und nachher die Schwefelsäure durch Baryumnitrat aus.

Die beschriebenen Methoden können Anwendung finden, wenn der Schwefel in Form von Sulfiten, Thiosulfaten, Trithionaten, Tetrathionaten, Sulfiden, Polysulfiden, neben Jod (in Form von Jodiden und Jodaten) vorhanden ist, nicht aber, wenn Dithionaten anwesend sind, weil dieselben durch Kaliumpermanganat gar nicht, durch Natriumsuperoxyd nur langsam und unvollständig angegriffen werden.

Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 341.)

Alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit Ausnahme der Dithionate werden durch Kaliumpermanganat oder Kaliumhypobromid in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert. Man bestimmt daher die von diesen Verbindungen gelieferte Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumacetat in geringerem Überschuss, das Filtrat wird alsdann mit Königswasser oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei Anwesenheit von Chlorbaryum oxydiert, wobei der Schwefel der Dithionsäure als Baryumsulfat gefällt wird.

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. PRUSSIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 113.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Quecksilberoxyd und den verschiedenen Merkurisalzen. Verf. hat die Verbindungen mit dem Chlorid, Bromid, Nitrat und Acetat dargestellt, und zwar durch Vereinigung eines Moleküls des Cyanids mit einem des betreffenden Salzes.

Um zu sehen, ob das Quecksilbercyanid ein Elektrolyt ist oder nicht, hat Verf. das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen studiert. Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß das Quecksilbercyanid nicht in Ionen gespalten ist, was mit seinem von jenem der anderen Quecksilbersalzen abweichenden Verhalten übereinstimmt.

Verf. beschäftigt sich ferner mit der Toxikologie des Salzes.

Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 139.)

Schwefligsäureanhydrid wirkt auf eine Lösung von Ruthenisulfat, $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$, unter Bildung eines Produkts, welches den Eigenschaften nach als Ruthenodithionat, RuS_2O_6 , zu betrachten ist. Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und aus seinen Lösungen durch Alkohol fällbar. Die so gefällte Verbindung ist grauweiß, pulvrig und in Säuren ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom fängt schon bei 80° Schwefligsäureanhydrid an zu verlieren, bei höherer Temperatur verliert auch Schwefelsäureanhydrid und hinterläßt einen Rückstand von Oxyd. Kaliumpermanganat, in der Wärme, wandelt den Körper sehr langsam in Sulfat und Schwefelsäure um; die Oxydation ist aber in der Siedehitze viel energischer, so daß auch eine partielle Bildung von Perruthensäure stattfindet. Auch durch Chlor, Brom, Königswasser Salpetersäure wird das Salz oxydiert. Die sauren wässrigen Lösungen fällen

Referate 1899.

Öfen zum Gebrauch im Laboratorium. (1. Veraschungsöfen; 2. Muffelöfen für Gasheizung; 3. Muffelöfen für Steinkohlenfeuerung; 4. Versuchsröhrenöfen für Gasheizung), von PETERS & ROST (Prospekt.)

Absorption von Gasen in einem hohen Vakuum, von C. C. HUTCHINS (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 7, 61—63.)

Über die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 17—32.)

Inversion der Saccharose durch Salze, von L. KAHLENBERG, D. J. DAVIS und R. E. FOWLER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 1—23.)

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann zur Ermittlung der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose benutzt werden. Das Inversionsvermögen verschiedener Metallsalze der gleichen Säure folgt annähernd der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle; Chloride invertieren schneller als Sulfate. *Schaum.*

Über Präzisionskryoskopie, sowie Anwendungen derselben auf wässrige Lösungen, von F. M. RAOULT. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 162—220; *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 616—661.)

Über die Erstarrung von Gemischen von Essigsäure und Wasser und über die gegenseitige Löslichkeit dieser beiden Körper, von L. C. DE COPPET. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, 275—288.)

Die Volumänderung durch Verdünnung wässriger Lösungen, von E. B. WADE. (*Proc. Chem. Soc.* [1898/99] 202, 7—8.)

Ist es möglich, Salzlösungen durch die Zentrifugalkraft zu konzentrieren oder Gasgemische durch dieselben zu trennen? von J. WALTER. (*Chem.-Ztg.* 23, 62.)

Die Frage wird auf Grund angestellter Versuche verneint. *Schaum.*
Zur Theorie des Färbeprozesses, von K. O. WEBER. (*Färberzeitung* 10, 1—2.)

Untersuchungen über die Filtration, von J. HAUSSEER. (*Compt. rend.* 128, 112—114.)

Es werden die beim Filtrieren amorpher, in Wasser, Alkohol oder Salzlösungen suspendierter Verbindungen beobachteten Erscheinungen mitgeteilt. *Schaum.*

1 Mol. Ferrinitrat zu zerlegen, müssen 19280000 Mol. Wasser anwesend sein. Daraus sieht man, daß die Zerlegung dieser beiden Nitrate durch eine nahezu gleiche Wassermenge stattfindet; eine Thatsache, welche mit dem Satz in Einklang steht, daß die Energie einer Säure von der Natur der mit ihr verbundenen Base unabhängig ist.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 209.)

Verf. zieht aus seiner sehr umfangreichen Untersuchung die folgenden schlußfolgerungen.

Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Cemente ist nach der Erhärtung die gleiche; sie bestehen aus einer Mischung von Calciumhydrat, von ydriertem Calciumsilikat und Calciumaluminat neben kleinen Quantitäten von inneren Schlacken. Das Calciumsilikat ist das Orthosilikat und entspricht der Formel $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})\text{H}_2\text{O}$. In den kieselreichen Cementen muß man auch eine kleine Menge von Metasilikat annehmen, welches sich nicht hydratisiert, aber mit den Aluminaten unter Bildung komplexer Calciumaluminiumsilikate reagiert. Diese Thatsache besitzt eine gewisse Wichtigkeit, um die Widerstandsfähigkeit dieser Cemente gegen Meerwasser zu erklären.

Die hydraulischen Cemente vor der Erhärtung können ihrer Konstitution nach in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Kompakte, nicht krystallinische Cemente, welche aus einer Mischung von Kalk (die auch fehlen kann), Calciumorthosilikat und Calciumaluminat bestehen. Zu dieser Gruppe gehören die hydraulischen Kalke und die rasch erhärtenden Cemente. 2) Die zweite Gruppe, zu welcher die Portland- und die kieselreichen Cemente gehören, ist von den krystallinischen Cementen gebildet, welche aus einer krystallinischen Kombination der Assoziation von $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, mit CaO und einem Calciumaluminat bestehen.

Der Chemismus der Erhärtung besteht hauptsächlich in der Hydratation des Calciumorthosilikats zu $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})\text{H}_2\text{O}$, welche auch von einer sekundären Hydratation des Calciumaluminats begleitet sein kann. Diese zwei Reaktionen finden bei den verschiedenen Cementen mit verschiedenen Modalitäten statt, welche die vorhandenen Versuche noch nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

material das denkbar beste; über die Polymerisation ist nichts bekannt; die Dielektrizitätskonstante ist wahrscheinlich sehr hoch. Nach einer annähernden Rechnung scheint beispielsweise geschmolzenes Chlorsilber $\frac{1}{100}$ norm. in Bezug auf seine Ionen zu sein, während die sonst am stärksten selbstdissoziierte Flüssigkeit anderer Art, das Wasser, nur eine Ionenkonzentration von etwa $\frac{1}{10}$ Million besitzt.

Außer den drei Faktoren Ionenmaterial, Molekularzustand und Dielektrizitätskonstante, kommt noch die Fähigkeit der Ionen, sich mit Molekülen des Lösungsmittels zu assoziieren, in Betracht, welche der elektrolytischen Dissoziation günstig ist. Auf diesem Einfluß beruht vielleicht die große Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem NH_3 , da NH_3 , wie die Metallammoniakverbindungen beweisen, große Assoziationsfähigkeit an Ionen besitzt (Analogie mit dem assoziationsfähigen Wasser und den Hydraten). Es wäre interessant, zu untersuchen, ob Salze in Lösung von stark dielektrischen, jedoch nicht polymerisierten Lösungsmitteln erhebliche Dissoziation erfahren.

Schaum.

Chemische Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung, von M. BERTHELOT. I—VII. Abhandlung. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 5—103.)

Die Arbeiten behandeln die bereits im 123. Band der *Compt. rend.* mitgeteilten Versuchsergebnisse.

Schaum.

Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen Theorie, von R. MEWES. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 217—223.)

Neutralisation, Lösung und Elektrolyse, von G. PLATNER. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 199—205.)

Die Änderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme, von C. MATIGNON. (*Compt. rend.* 128, 103—104.)

Die an Ammoniakverbindungen der Metallchloride ausgeführten Untersuchungen führten zu folgendem Satz: Wenn ähnliche Systeme sich bei gleichem Dissoziationsdruck dissoziieren, ist die Änderung der Entropie die nämliche.

Schaum.

Über einige Apparate zur Elektrolyse, von J. RIBAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 81—85.)

Verbesserte (?) Bürette, von J. L. SAMMIS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 42—43.)

Apparat zur Analyse von Gasgemischen, von F. LORENZEN. (*Chem. Ztg.* 23, 81.)

Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen, von ED. JÄGER. (Prospekt von PETERS & Rost.)

Dichtebestimmung pulverförmiger Körper, von E. LENOBLE. (*Ann. chim. anal. appl.* 4, 44—46.)

Bemerkung über das Spektrum des Wasserstoffs, von Th. W. RICHARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 172—174.)



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

III. Mitteilung.

Experimentell bearbeitet von H. LIENAU, K. BIERBRAUER
und M. PLATSCH.

In das ausgedehnte Gebiet der komplexen anorganischen Verbindungen ist erst durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation Klarheit gebracht. Die Unterscheidung dieser Körper von Doppelsalzen in eindeutigem Sinne ist durch die physikalisch-chemische Untersuchung wässriger Salzlösungen ermöglicht. Hat dadurch einerseits der Begriff der „Komplexität“ eine viel schärfere Begrenzung erfahren und wurden zahlreiche Verbindungen, die man bis dahin nur ihrer komplizierten Zusammensetzung halber als komplexe Salze betrachtete, den Doppelsalzen zugewiesen,¹ so zeigte sich doch auf der anderen Seite wieder, daß die Zahl der wirklich komplexen Verbindungen gerade unter den verhältnismäßig sehr einfach zusammengesetzten Salzen eine viel größere sei, als man bisher angenommen hatte. Die Doppelhalogenverbindungen vieler Metalle, wie des Quecksilbers, Kadmiums, Zinns, der Platinmetalle und anderer, gehörten, um nur eine Gruppe als Beispiel anzuführen, hierher, und dadurch erklärten sich auf einmal manche eigentümlichen analytischen Beobachtungen, die vorher zu verschiedenen Hypothesen Veranlassung gegeben hatten, in einfacher und befriedigender Weise.

Daß außerordentlich nahe Beziehungen zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen bestehen, dafür spricht nicht nur die

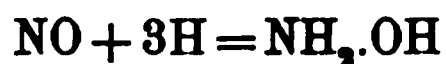
¹ Vergl. W. MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1804.
Z. anorg. Chem. XX.

Über eine Synthese des Hydroxylamins, von AD. JOUVE. (*Compt. rend.* 128, 435—437.)

Wasserstoff und Stickoxyd reagieren gewöhnlich nach der Gleichung

$$\text{NO} + 5\text{H} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Verf. zeigt, auf welche Weise man die intermediäre Reaktion



mit einer Ausbeute von 1—2 % nutzbar machen kann. *Schaum.*

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 241—244.)

Nach HABER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2444) vermag Hydroxylamin in alkalischer Lösung Eisenoxydulhydrat zu oxydieren, während in saurer Lösung Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reduziert werden. Verf. beschreibt eine Reaktion, bei welcher Hydroxylamin in saurer Lösung oxydierend wirkt. Schweflige Säure wird nämlich durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydiert, wobei Hydroxylamin vollständig zu Ammoniak reduziert wird. (Die BANCROFT'sche Spannungsreihe [*Zeitschr. phys.-Chem.* 14, 193] läßt voraussehen, daß Hydroxylamin in saurer Lösung noch eine ganze Reihe von Körpern zu oxydieren vermag, z. B. SnCl_2 ; Ref.)

Phosphorpentachlorid wirkt auf trockenes, salzsaures Hydroxylamin unter HCl-Entwicklung in der Kälte langsam, auf dem Wasserbad energischer ein; das Endprodukt ist Ammoniumchlorid. Nach Ansicht des Verf. soll das salzsaure Hydroxylamin sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids ebenso zersetzen, wie beim Erhitzen, indem sich zuerst NH_2Cl , dann $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ bildet.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht sehr energisch auf Hydroxylaminsalze, kräftiger auf freies Hydroxylamin. In beiden Fällen entwickelt sich N, kein N_2O . Die Oxydation geht bis zur Salpetersäure. Aus der Stickstoffentwicklung schließt Verf., daß als Zwischenprodukt NH_3 , nicht etwa untersalpetrige Säure entsteht, daß das Hydroxylamin also wie manche höheren Oxyde beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd zuerst seinen Sauerstoff abgibt. *Schaum.*

Darstellung von Hyponitrit aus Nitrat durch Oxamidossulfonat, von E. DIVERS und T. HAGA.

Absorption von Stickoxyd bei der Gasanalyse, von E. DIVERS.

Reaktion von Stickoxyd mit Silbernitrat, von E. DIVERS.

Darstellung reiner Alkalinitrite, von E. DIVERS.

Reduktion eines Alkalinitrits durch ein Alkalimetall, von E. DIVERS. (*Journ. Chem. Soc.* 75, 77—87.)

Die Untersuchungen sind bereits in den *Proc. Chem. Soc.* [1898/99], 220—226, mitgeteilt worden. *Schaum.*

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. I. Die Darstellung und Eigenschaft des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. II. Die Einwirkung reduzierender Stoffe auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. III. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. IV. Die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

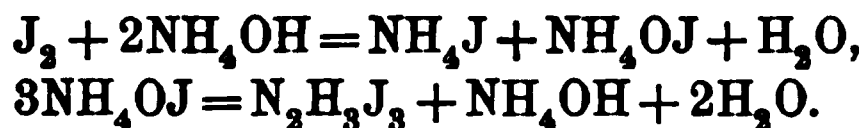
Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. V. Die Einwirkung von Alkalihydraten, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VI. Die Einwirkung von Säure auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VII. Theorie der Bildung und der Reaktion des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 17—22.)

Schöne Krystalle von Jodstickstoff werden durch Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von Kaliumhypoiodid erhalten. Reduktionsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Jodwasserstoff und Ammoniak. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes ist stets $N_2H_3J_3$. Im Licht zerfällt er (in Ammoniak suspendiert) in Stickstoff und Jodwasserstoff. Alkalihydrate zersetzen ihn vornehmlich unter Bildung von Ammoniak und Kaliumhypoiodit, welches schnell in Jodid und Jodat zerfällt.

Säuren bewirken Bildung von unterjodiger Säure. Für die Bildung des Jodstickstoffes aus Jod und Ammoniumhydroxyd werden die Gleichungen aufgestellt:



Die Umwandlung des Ammoniumhypoiodits in Jodstickstoff ist keine vollständige, vielmehr handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion. Das Gleichgewicht steht im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz, wenn man die Konzentration des elektrolytisch dissoziierten Ammoniumhydroxyds und nicht die Gesamtkonzentration desselben in Betracht zieht. *Schaum.*

Umsetzungen zwischen gewissen Salzen in Lösungen in flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 1—9.)

Es wurde festgestellt, welche Fällungsreaktionen in Lösungen der Nitrate in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze hervorgerufen werden. *Schaum.*

Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 8—14.)

Das flüssige Ammoniak zeigt sowohl in physikalischer als in chemischer Hinsicht mancherlei Analogien mit dem Wasser. Die Dielektrizitätskonstante

des flüssigen Ammoniaks ist nach GOODRIN etwa 20. (Aus dem Quadrat des Brechungsexponenten würde eine $D.E. < 2$ folgen, doch ist diese Schlußweise unsicher. Ref.) Die Molekularassoziation scheint groß zu sein. Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen von Salzen in flüssigem Ammoniak sollen später mitgeteilt werden. Die spez. Wärme ist beim flüssigen Ammoniak fast so groß, wie beim Wasser; die Verdampfungswärme scheint ca. 300 Cal. zu betragen. Die molekulare Siedepunkterhöhung ist ca. 3.4. Ammoniak bildet viele Molekularverbindungen, die den Hydraten analog sind. Schaum.

Darstellung von Phosphor, von BRADLEY und JACOBS. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 332.)

Über die Bestimmung des Phosphors und des Schwefels in den Pflanzen und deren Aschen, von M. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 128, 17—23.)

Eine Schnellmethode zur Bestimmung geringer Mengen freien Phosphors in Phosphorpräparaten, von LESTER REED. (*The Analyst* 24, 33.)

Bereitung von Arsenwasserstoff, von A. P. SAUNDERS. (*Chem. News* 79, 66—67.)

Über eine neue lösliche Antimonsäure und ihre Antimoniate, von M. J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 47—58.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf festes Antimontrichlorid erhielt Verf. eine Verbindung $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$, welche über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser verliert und in die Orthoantimonsäure SbO_4H_3 übergeht. Letztere giebt bei 200° die Pyrosäure $Sb_2O_7H_4$, bei 306° entsteht die Metasäure SbO_3H , bei 400° das Anhydrid Sb_2O_5 , in der Rotglut die Verbindung Sb_2O_4 .

Die Säure $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$ ist, wenn sie länger aufbewahrt wurde, in Wasser nur wenig löslich. Frisch bereitet löst sie sich mehr, und zwar so, daß 1 l Wasser ca. 22 g Sb_2O_5 enthält. Bei längerem Stehen läßt diese Lösung jedoch einen reichlichen Niederschlag von der Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ ausfallen, so daß nur 3 g Sb_2O_5 gelöst bleiben. Verdünnten Lösungen, welche 8—10 g Sb_2O_5 enthalten, sollen keinen Niederschlag absetzen.

Die Lösung der Säure $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$ giebt mit den Lösungen aller Salze — außer mit $HgCl_2$ — Niederschläge. Ein großer Teil der entstehenden Verbindungen entspricht der Formel $Sb_2O_5 \cdot MeO \cdot 6H_2O$, leitet sich also von dem Hydrat $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$ ab. Schaum.

Zur Schwefelkohlenstoffbestimmung, von A. GOLDBERG. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 75—80.)

Zur Untersuchung von Brennstoffen, von F. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 4—5.)

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds, von SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL. (*Compt. rend.* 128, 309—312.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von G. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 128, 307—309.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 128, 98—101.)

Über die Bedingungen der Bildung der Alkalikarbid, der Erdalkalidikarbid und des Magnesiumkarbids, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 145—152.)

Die Ergebnisse wurden bereits in den *Compt. rend.* 126, 302—308, mitgeteilt. Schaum.

Über Acetylenkupfer, von M. FREUND und L. MAI. (*Acetylen in Wissensch. u. Indust.* [1898], 285—286.)

Acetylenpulver explodiert nur dann freiwillig, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft, resp. Sauerstoff ausgesetzt war. Erfolgt die Explosion in einer Acetylenatmosphäre, so teilt sie sich derselben nicht mit. Schaum.

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma, von J. MOROZEVICZ. (*Tschermaks Mitteilungen* 18, 105—240.)

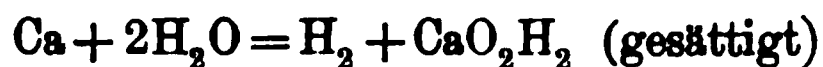
Analysen von Tysonit, Bastnäsit, Prosopit, Jeffersonit, Covellit und Enargit, von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 7, 51—57.)

Bestimmung der Borsäure, von F. A. GOOCH und L. C. JONES. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 34—40.)

Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von F. S. SHIVER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 33—42.)

Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes, ausgehend von den Elementen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 128, 384—387.)

Für die Reaktion



wurde im Mittel die Wärmetönung zu 94.10 Cal. bestimmt. Hieraus ergibt sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes CaO zu 145 Cal. und diejenige des festen CaO_2H_2 zu 229.1 Cal. Die Bildungswärme des Kalkes ist größer als die der Oxyde von K, Na, Li. Diese Metalle werden aus ihren Oxyden durch Ca ausgeschieden. Schaum.

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 128, 95—98.)

Über das mittels Strontiumkarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphoreszierende Strontiumsulfid, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 128, 427.)

Verdrängung von Metallen durch Magnesium, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* 79, 75—76.)

Das Formaldoxim als Reagenz zum Nachweis der Gegenwart geringer Spuren Kupfer, von A. BACH. (*Compt. rend.* 128, 363—365.)

Über die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide, von W. EIDMANN. (*Journ. prakt. Chem.* 59, 1—22.)

Hydrargyrum oxycyanatum, von v. PIEVERLING. (*Pharm. Centr.-H.* 40, 22—23.)

Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Kadmiumpulvers, von Th. W. RICHARDS und G. N. LEWIS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 1—12.)

Die elektromotorischen Kräfte von Amalgam-Konzentrationsketten, sowie von Ketten aus reinem Metall einerseits und seinem Amalgam andererseits wurden nach einer näher beschriebenen, sehr empfindlichen Methode bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Kadmiumpulver bis zur Konzentration von 3% und Zinkamalgam bis zu ca. 1% gehorchen genau dem Gesetz verdünnter Lösungen. Feste Elektroden aus fein zerteiltem Metall geben sehr konstante Potentiale. Die Potentialdifferenz zwischen reinem Metall und seinem gesättigten Amalgam beträgt bei Zink nur wenige Millivolt, bei Kadmiumpulver 0.045 Volt bei 30°. Nach der HELMHOLTZ'schen Gleichung ergibt sich die Amalgamationswärme des Cadmiumpulvers zu + 505 Cal., diejenige des Zinks zu — 2255 Cal.

Schaum.

Die Verbreitung von Kupfer in der Pflanzenwelt, von G. B. FRANK-FORTER. (*Chem. News* 79, 44—45.)

Über die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid, von L. VANINO. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3136—3139.)

Das „latente“ photographische Bild, von R. Ed. LIESEGANG. (*Chem. Ztg.* 23, 4—5.)

Die chemische Wirkung der X-Strahlen, von P. VILLARD. (*Compt. rend.* 128, 237—239.)

Über die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stromes und des Magnetismus auf Bromsilbergelatine-trockenplatten, von E. JAHR. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 197—199.)

Über die Eigenschaften des Aluminiums, von A. DITTE. (*Ann. Chim.-Phys.* 16, 152—220.)

Die Untersuchungen sind bereits in den *Compt. rend.* 127, 919—924 mitgeteilt worden.

Schaum.

Über einige Eigenschaften des Aluminiums, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 128, 195—201.)

Über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen schwache Säuren, von P. DEGENER. (*Hygien. Rundsch.* 9, 116—117.)

Während schweflige Säure allein das Aluminium nicht angreift, tritt bei Gegenwart von Chloriden (Kochsalz) die Reaktion sofort ein. Schaum.

Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate, von SH. KASAI. (*Krystallogr. Zeitschr.* 30, 653.)

- Volumetrische Bestimmung des Cers, Anwendung,** von A. JOB. (*Compt. rend.* 128, 101—102.)
- Über die Peroxydation des in Alkalikarbonaten gelösten Cers,** von A. JOB. (*Compt. rend.* 128, 178—181.)
- Über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde,** von H. HÉLIER. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 43—44.)
- Elektrolytisches Bleiweiß,** von A. ZUCKER. (*Pharm. Ztg.* 44, 22—23.)
- Über ein neues Chromoxydhydrat,** von C. BAUGE. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 44—47.)
- Über den gleichen Gegenstand wurde bereits in den *Compt. rend.* 127, 551—553, berichtet. *Schaum.*
- Über die Analyse von Molybdänverbindungen,** von H. BREARLEY. (*Chem. News* 79, 2—5 und 14—15.)
- Zur Bestimmung des Wolframs,** von H. BREARLEY. (*Chem. News* 79, 64—66.)
- Die Bestimmung von Mangan mit Kaliumpermanganat,** von F. W. DAW. (*Chem. News* 79, 25.)
- Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflusse von Katalysatoren,** von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 33—78.)
- Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode,** von WILLENZ. (*Ann. Chim. anal. app.* 4, 37—41.)
- Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente,** von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* 128, 207—211.)
- Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metallegierungen,** von H. v. JÜPTNER. (*Stahl und Eisen* 19, 23—28.)
- Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit,** von C. DE CHALMOT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 59—66.)
- Eisentitanlegierung,** von ROSSI. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 332—333.)
- Über die Legierungen von Eisen und Nickel,** von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 128, 304—307.)
- Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt,** von N. RUSTING. (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 11, 42.)
-

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die Säuren des Schwefels und des Jods, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 325.)

Auf Grund ihrer Versuche kommen Verf. zu folgenden Schlüssen: Das Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure (S_2O_5), zu Schwefelsäure. Unter denselben Umständen werden die Jodide in Jodate umgewandelt. Das Natriumsuperoxyd oxydiert ebenfalls alle niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu Schwefelsäure, mit Ausnahme der Dithionsäure, welche nur langsam und unvollständig oxydiert wird. Das Natriumsuperoxyd übt dagegen keine Wirkung auf die Jodide und Jodate aus. Auf Jod wirkt das Natriumsuperoxyd unter Bildung von Jodnatrium, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, unter Bildung dagegen von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Jods, wenn die Lösungen konzentriert sind.

Über einige spezielle Fälle der Bestimmung des Jods und des Schwefels, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 336.)

Die von den Verf. vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf das Verhalten der Säuren des Schwefels und des Jods gegen Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd, und ferner auf die Reduzierbarkeit der Jodsäure in alkalischer Lösung.

Die Reduktion der Jodsäure in alkalischer Lösung gelingt sehr gut durch Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur.

Die untersuchten Bestimmungsmethoden sind zwei; die erste ist gravimetrisch für Schwefel und volumetrisch für das Jod, die zweite ist gravimetrisch für beide Elemente.

1. Die Lösung, welche Schwefel und Jod in ihren verschiedenen Oxydationsstufen enthält, wird mit Pottasche alkalisch gemacht und durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert. Man entfärbt mit Alkohol, säuert mit Essigsäure und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird die Schwefelsäure durch Barymchlorid bestimmt; ein anderer Teil wird mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und das aus dem Jodat ausgeschiedene Jod mittels Hyposulfit bestimmt. Man kann auch die mit Kaliumpermanganat oxydierte und vom Mangandioxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuern und mit Baryumnitrat fällen. In dem gesamten Filtrat kann man wie oben das Jod bestimmen.

2. Die ursprüngliche Lösung kann auch durch Natriumsuperoxyd oxydiert werden, wobei aller Schwefel in Sulfat überführt wird; das unveränderte Per-

oxyd wird nachher zerstört und die Lösung durch Zinkstaub reduziert, wobei die Jodate in Jodide umgewandelt werden.

Die Lösung kann nun entweder mit Essigsäure angesäuert und mit Baryumacetat gefällt werden; aus der von Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit kann das Jod als Jodsilber ausgeschieden werden; oder man fällt zuerst das Jod mit Silbernitrat und nachher die Schwefelsäure durch Baryumnitrat aus.

Die beschriebenen Methoden können Anwendung finden, wenn der Schwefel in Form von Sulfiten, Thiosulfaten, Trithionaten, Tetrathionaten, Sulfiden, Polysulfiden, neben Jod (in Form von Jodiden und Jodaten) vorhanden ist, nicht aber, wenn Dithionaten anwesend sind, weil dieselben durch Kaliumpermanganat gar nicht, durch Natriumsuperoxyd nur langsam und unvollständig angegriffen werden.

Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 341.)

Alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit Ausnahme der Dithionate werden durch Kaliumpermanganat oder Kaliumhypobromid in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert. Man bestimmt daher die von diesen Verbindungen gelieferte Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumacetat in geringerem Überschuss, das Filtrat wird alsdann mit Königswasser oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei Anwesenheit von Chlorbaryum oxydiert, wobei der Schwefel der Dithionsäure als Baryumsulfat gefällt wird.

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. PRUSSIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 113.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Quecksilberoxyd und den verschiedenen Merkurisalzen. Verf. hat die Verbindungen mit dem Chlorid, Bromid, Nitrat und Acetat dargestellt, und zwar durch Vereinigung eines Moleküls des Cyanids mit einem des betreffenden Salzes.

Um zu sehen, ob das Quecksilbercyanid ein Elektrolyt ist oder nicht, hat Verf. das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen studiert. Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß das Quecksilbercyanid nicht in Ionen gespalten ist, was mit seinem von jenem der anderen Quecksilbersalzen abweichenden Verhalten übereinstimmt.

Verf. beschäftigt sich ferner mit der Toxikologie des Salzes.

Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 139.)

Schwefligsäureanhydrid wirkt auf eine Lösung von Ruthenisulfat, $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$, unter Bildung eines Produkts, welches den Eigenschaften nach als Ruthenodithionat, RuS_2O_6 , zu betrachten ist. Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und aus seinen Lösungen durch Alkohol fällbar. Die so gefällte Verbindung ist grauweiß, pulvrig und in Säuren ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom fängt schon bei 80° Schwefligsäureanhydrid an zu verlieren, bei höherer Temperatur verliert auch Schwefelsäureanhydrid und hinterläßt einen Rückstand von Oxyd. Kaliumpermanganat, in der Wärme, wandelt den Körper sehr langsam in Sulfat und Schwefelsäure um; die Oxydation ist aber in der Siedehitze viel energischer, so daß auch eine partielle Bildung von Perruthensäure stattfindet. Auch durch Chlor, Brom, Königswasser Salpetersäure wird das Salz oxydiert. Die sauren wässrigen Lösungen fällen

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die Säuren des Schwefels und des Jods, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 325.)

Auf Grund ihrer Versuche kommen Verf. zu folgenden Schlüssen: Das Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure (S_2O_3), zu Schwefelsäure. Unter denselben Umständen werden die Jodide in Jodate umgewandelt. Das Natriumsuperoxyd oxydiert ebenfalls alle niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu Schwefelsäure, mit Ausnahme der Dithionsäure, welche nur langsam und unvollständig oxydiert wird. Das Natriumsuperoxyd übt dagegen keine Wirkung auf die Jodide und Jodate aus. Auf Jod wirkt das Natriumsuperoxyd unter Bildung von Jodnatrium, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, unter Bildung dagegen von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Jods, wenn die Lösungen konzentriert sind.

Über einige spezielle Fälle der Bestimmung des Jods und des Schwefels, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 336.)

Die von den Verf. vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf das Verhalten der Säuren des Schwefels und des Jods gegen Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd, und ferner auf die Reduzierbarkeit der Jodsäure in alkalischer Lösung.

Die Reduktion der Jodsäure in alkalischer Lösung gelingt sehr gut durch Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur.

Die untersuchten Bestimmungsmethoden sind zwei; die erste ist gravimetrisch für Schwefel und volumetrisch für das Jod, die zweite ist gravimetrisch für beide Elemente.

1. Die Lösung, welche Schwefel und Jod in ihren verschiedenen Oxydationsstufen enthält, wird mit Pottasche alkalisch gemacht und durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert. Man entfärbt mit Alkohol, säuert mit Essigsäure und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird die Schwefelsäure durch Barymchlorid bestimmt; ein anderer Teil wird mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und das aus dem Jodat ausgeschiedene Jod mittels Hyposulfit bestimmt. Man kann auch die mit Kaliumpermanganat oxydierte und vom Mangandioxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuern und mit Baryumnitrat fällen. In dem gesamten Filtrat kann man wie oben das Jod bestimmen.

2. Die ursprüngliche Lösung kann auch durch Natriumsuperoxyd oxydiert werden, wobei aller Schwefel in Sulfat überführt wird; das unveränderte Per-

1 Mol. Ferrinitrat zu zerlegen, müssen 19280000 Mol. Wasser anwesend sein. Daraus sieht man, daß die Zerlegung dieser beiden Nitrats durch eine nahezu gleiche Wassermenge stattfindet; eine Thatsache, welche mit dem Satz in Einklang steht, daß die Energie einer Säure von der Natur der mit ihr verbundenen Base unabhängig ist.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 209.)

Verf. zieht aus seiner sehr umfangreichen Untersuchung die folgenden **Schlussfolgerungen**.

Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Cemente ist nach der Erhärtung die gleiche; sie bestehen aus einer Mischung von Calciumhydrat, von hydriertem Calciumsilikat und Calciumaluminat neben kleinen Quantitäten von inneren Schlacken. Das Calciumsilikat ist das Orthosilikat und entspricht der Formel $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})\text{H}_2\text{O}$. In den kieselreichen Cementen muß man auch eine kleine Menge von Metasilikat annehmen, welches sich nicht hydratisiert, aber mit den Aluminaten unter Bildung komplexer Calciumaluminiumsilikate reagiert. Diese Thatsache besitzt eine gewisse Wichtigkeit, um die Widerstandsfähigkeit dieser Cemente gegen Meerwasser zu erklären.

Die hydraulischen Cemente vor der Erhärtung können ihrer Konstitution nach in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Kompakte, nicht krystallinische Cemente, welche aus einer Mischung von Kalk (die auch fehlen kann), Calciumorthosilikat und Calciumaluminat bestehen. Zu dieser Gruppe gehören die hydraulischen Kalke und die rasch erhärtenden Cemente. 2) Die zweite Gruppe, zu welcher die Portland- und die kieselreichen Cemente gehören, ist von den krystallinischen Cementen gebildet, welche aus einer krystallinischen Kombination oder Assoziation von $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, mit CaO und einem Calciumaluminat bestehen.

Der Chemismus der Erhärtung besteht hauptsächlich in der Hydratation des Calciumorthosilikats zu $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})\text{H}_2\text{O}$, welche auch von einer sekundären Hydratation des Calciumaluminats begleitet sein kann. Diese zwei Reaktionen finden bei den verschiedenen Cementen mit verschiedenen Modalitäten statt, welche die vorhandenen Versuche noch nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

Bücherschau.

Handbuch des Chemikers und des Technikers, von LUIGI GABBA. IV und 442 Seiten. Mailand bei U. HOEPLI 1898.

Das sauber gedruckte Büchlein stellt eine Art italienischen Chemikerkalenders dar. Es bietet dem Leser eine Sammlung von Tabellen physikalischer und chemischer Daten und eine Reihe chemisch-technischer Untersuchungsmethoden. Die Thatsache, daß das Büchlein schon in zweiter Auflage erschienen ist, beweist, daß es von seiten unserer Chemiker eine gute Aufnahme gefunden hat. Dem Buche ist eine Übersetzung der analytischen Tabellen von H. WILL hinzugefügt.

Miolati.

Die Fabrikation der Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Natriumsulfats, der Salzsäure, von Dr. V. VENDER. VIII und 312 Seiten. Mailand bei U. HOEPLI 1897.

Verf. beschreibt kurz aber klar und vollständig die Fabrikation der Schwefelsäure und der mit ihr in Zusammenhang stehenden Verbindungen. Das Studium des kleinen Buches ist dem italienischen Chemie-Studierenden warm zu empfehlen, da sie leider auf der Universität keine Gelegenheit haben, sich mit der wirtschaftlich so wichtigen chemischen Technologie zu beschäftigen. Für die in der Industrie thätigen Chemiker ist gewiß das Buch zu kurz gefaßt. Wir wären dem Verleger sehr verpflichtet, wenn er andere ähnliche Bücher erscheinen lassen würde; mögen sie auch klein und unbedeutend erscheinen, so üben sie doch immer einen erfreulichen Einfluß auf die Entwicklung unserer chemischen Industrie aus.

Miolati.

Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien, von HANNS Freiherr von JÜPTNER (*Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge*, herausgegeben von F. B. AHRENS). Stuttgart 1898.

Zusammenstellung der üblichen Methoden der Heizwertsbestimmung mit besonderer Berücksichtigung eines vor einigen Jahren vom Verf. gemachten diesbezüglichen Vorschlags.

FR. HEUSLER.

Die Gewinnung des Goldes, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des nassauischen Vereins für Naturkunde, von Dr. L. GRÜNHUT. Wiesbaden 1898.

Das anziehend geschriebene Büchlein behandelt in eingehender Weise die verschiedenen Vorkommnisse des Goldes auf der Erde, ihren Abbau und die Gewinnung. Die kleine Schrift wird gewiß allseitige Anerkennung finden.

RICHARD LORENZ.



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von
ARTHUR ROSENHEIM.

III. Mitteilung.

Experimentell bearbeitet von H. LIENAU, K. BIERBRAUER
und M. PLATSCH.

In das ausgedehnte Gebiet der komplexen anorganischen Verbindungen ist erst durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation Klarheit gebracht. Die Unterscheidung dieser Körper von Doppelsalzen in eindeutigem Sinne ist durch die physikalisch-chemische Untersuchung wässriger Salzlösungen ermöglicht. Hat dadurch einerseits der Begriff der „Komplexität“ eine viel schärfere Begrenzung erfahren und wurden zahlreiche Verbindungen, die man bis dahin nur ihrer komplizierten Zusammensetzung halber als komplexe Salze betrachtete, den Doppelsalzen zugewiesen,¹ so zeigte sich doch auf der anderen Seite wieder, daß die Zahl der wirklich komplexen Verbindungen gerade unter den verhältnismäßig sehr einfach zusammengesetzten Salzen eine viel größere sei, als man bisher angenommen hatte. Die Doppelhalogenverbindungen vieler Metalle, wie des Quecksilbers, Kadmiums, Zinns, der Platinmetalle und anderer, gehörten, um nur eine Gruppe als Beispiel anzuführen, hierher, und dadurch erklärten sich auf einmal manche eigentümlichen analytischen Beobachtungen, die vorher zu verschiedenen Hypothesen Veranlassung gegeben hatten, in einfacher und befriedigender Weise.

Daß außerordentlich nahe Beziehungen zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen bestehen, dafür spricht nicht nur die

¹ Vergl. W. MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1804.
Z. anorg. Chem. XX.

stöchiometrisch analoge Zusammensetzung mancher Körper, von denen einer der ersteren, der andere der zweiten Klasse angehört, sondern vor allem auch Übergänge von Doppelsalzen zu komplexen Verbindungen, und umgekehrt, die bei qualitativ gleich zusammengesetzten Salzen beobachtet werden. Es sei hier vor allem auf die Arbeiten¹ von RECOURA über die Chromsulfate verwiesen, in denen derartige Beobachtungen am klarsten zum Ausdruck kommen.

Es ist daher wohl mehr als wahrscheinlich, daß trotz des verschiedenen Verhaltens in wässriger Lösung die festen Doppelsalze und komplexen Verbindungen gleichen strukturellen Bau haben und es erscheint als ein wesentliches Verdienst der WERNER'schen Theorie,² daß diese Beziehungen durch die Formeln zum Ausdruck gebracht werden. Eindeutig beweisen werden sich solche Anschauungen wohl kaum lassen, bevor nicht einwandsfreie Methoden zur Untersuchung des chemischen Aufbaues der Materie in festem Aggregatzustande vorliegen.

Eine Frage ist nun bei den bisherigen Versuchen über diese beiden Körperklassen vollständig unberührt geblieben: Woher kommt es, daß zwei Bestandteile eines „Mischsalzes“³ einmal ein komplexes Ion in wässriger Lösung bilden, ein anderes Mal jedes für sich dissoziieren, und von welchen Eigenschaften der beiden Bestandteile ist dieses Verhalten abhängig?

Es läßt sich bei unserer Kenntnis der Dissoziationsvorgänge von vornherein sagen, daß vor allem die Affinitätsgrößen der Bestandteile hierauf von Einfluß sein können. Bei den einfachen Basen und Säuren ist die Stärke des Dissoziationsgrades abhängig von der Ionisierungstendenz des Anions und Kations, und man hat demgemäß in der Bestimmung des Dissoziationsgrades ein Mittel an der Hand, die relative Basicität, bzw. Acidität der Basen und Säuren zu bestimmen. Ebenso steht der Dissoziationsgrad einfacher Salze in einem gewissen Zusammenhange mit der Ionisierungstendenz des Anions und Kations, ohne daß sich allerdings bisher die

¹ *Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 1—34.

² Vergl. vor allem die Abhandlung über Chlorosalze (*Z. anorg. Chem.* 19, 158).

³ Als „Mischsalze“ sind sehr zweckmäßig nach dem ausgezeichneten kleinen Werke von H. BILTZ („Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie“, Kiel 1898) sowohl „Doppelsalze“ wie „komplexe Salze“ zusammenfassend zu bezeichnen.

Größe dieser Abhängigkeit direkt hat bestimmen lassen.¹ Auch bei Mischsalzen, die mehrere zur Anion-, bzw. Kationbildung befähigte Bestandteile enthalten, wird die Art der Dissoziation mit den Affinitätsgrößen dieser Bestandteile im Zusammenhange stehen und es ist hier das erstrebenswerte Ziel zahlenmäßig festzulegen, bei welchen Affinitätsverhältnissen die Bestandteile ein komplexes Ion oder andererseits mehrere einfache Ionen bilden müssen. Dieses letzte Ziel kann allerdings wohl erst in befriedigender Weise erreicht werden, wenn es möglich ist, absolute Zahlenwerte für den bisher noch ziemlich unklaren Affinitätsbegriff einzusetzen. Immerhin lassen auch jetzt schon gewisse Regeln für die Bildung komplexer Salze, bzw. Doppelsalze, allerdings vorläufig mehr in qualitativer Hinsicht, aus der Untersuchung vieler analog zusammengesetzter Verbindungen verschiedener nahe verwandter Elemente sich ableiten.

In dem Bestreben, wenn möglich, derartige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, waren die in den früheren beiden Mitteilungen geschilderten Untersuchungen ausgeführt worden. Um festzustellen, inwieweit die Bildung komplexer Salze auf die Beständigkeit des komplexen Anions von den Affinitätsverhältnissen der Bestandteile abhängig sei, wurden komplexsaure Verbindungen anorganischer Oxyde mit organischen Säuren, deren Affinitätskonstanten bekannt sind, untersucht. Es wurde zunächst rein qualitativ festgestellt,² daß nur mehrbasische organische Säuren von ziemlich starker Acidität mit anorganischen Metallsäuren, wie Wolframsäure und Molybdänsäure, unter Entstehung komplexer Verbindungen reagieren. Eingehender untersucht wurden sodann die Verbindungen dieser Metallsäuren mit Oxalsäure und hierbei gefunden, daß, während verschiedene recht beständige Reihen von Molybdänoxalaten existieren, die Wolframsäure viel weniger reaktionsfähig ist.

Eine derartige Abhängigkeit der Reaktionen von der Acidität der Metalloxyde fand sich dann bei der eingehenden Untersuchung³ der komplexen Oxalate der Thonerde, des Chrom- und Eisenoxyds bestätigt.

Durch Messungen an der freien Molybdänoxalsäure wurde festgestellt, daß die Acidität der Oxalsäure durch die Verbindung mit

¹ Vergl. OSTWALD, *Lehrb. allgem. Chem.* (2. Aufl.) 2, 791.

² *Z. anorg. Chem.* 4, 352—373.

³ *Z. anorg. Chem.* 11, 175—248.

der Molybdänsäure um ungefähr das Siebzigfache abgeschwächt ist. Dies Ergebnis ist für die Anschauung über die Entstehung komplexer Säuren, die nach Art der Salzbildung sich zu vollziehen scheint, von Wichtigkeit.¹

Zur Vervollständigung dieser Ergebnisse sind die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen über die Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Salze mit Urantrioxyd, Antimon-, Arsen- und Wismutsesquioxid, sowie mit der Zinnsäure von den Herren HERMANN LIENAU, KARL BIERBRAUER und MAX PLATSCH ausgeführt. Die dabei gewonnenen Resultate dienen, wie am Schlusse dieser Mitteilung gezeigt ist, zur weiteren Stütze theoretischer Anschauungen über diese Körperklasse und gestatten einen etwas weiteren Ausbau dieser Theorie. Dieser bedarf aber, wie gleich hier hervorgehoben sein möge, seinerseits noch der Fundierung und muß, ehe er als gesichert angesehen werden kann, durch weitergehende Versuche bestätigt werden.

I. Über Alkaliuranyloxalate.

VON HERMANN LIENAU.²

Verbindungen des Urantrioxyds mit Oxalsäure und ihren Salzen sind bisher noch wenig untersucht worden. PÉLIGOT³ erhielt durch Fällung einer konzentrierten Lösung von Uranylнитrat mit Oxalsäure einen gelatinösen Niederschlag, der beim Rühren in der Wärme feinpulverig und krystallinisch wurde. Es war das normale Uranyloxalat $\text{UO}_3 \cdot \text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Durch Auflösen dieses Salzes in einer Lösung von Ammoniumbioxalat erhielt derselbe Forscher ein Ammoniumsalz der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{OUO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und in analoger Weise etwas später EBELMEN⁴ ein entsprechendes Kaliumsalz $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Um die Einwirkungsweise des Urantrioxyds auf Alkalioxalate mit den früher untersuchten Reaktionen zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure⁵ einerseits und Oxalaten andererseits direkt ver-

¹ Um ein fest begründetes Urteil über diese Vorgänge zu gewinnen, werden die Affinitätskonstanten einer Reihe komplexer Säuren zu bestimmen und mit den Affinitätskonstanten ihrer Komponenten zu vergleichen sein. Dahin zielende Versuche sind bereits in Angriff genommen.

² „Beiträge zur Kenntnis der Uransalze“. Inaug.-Dissert. von HERMANN LIENAU. (Berlin 1898.) Druck von O. BRANDSTETTER in Leipzig. S. 43—61.

³ *Lieb. Ann.* 43, 275.

⁴ *Lieb. Ann.* 43, 286.

⁵ l. c.

gleichen zu können, wurde auch hier derart verfahren, daß siedende wässerige Lösungen der oxalsauren Salze mit dem Metalltrioxyd abgesättigt wurden.

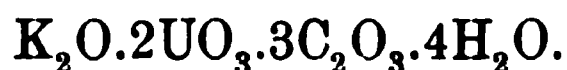
Zur Darstellung des Urantrioxyds wurde eine Urannitratlösung mit Ammoniak behandelt, der entstehende ammoniakhaltige Niederschlag getrocknet, fein zerrieben und 24 Stunden lang im Ölbad auf 250° erhitzt. Das erhaltene tieforange-gelbe Pulver war vollständig ammoniakfrei und äußerst reaktionsfähig.

Die wässerigen Lösungen neutraler Alkalioxalate lösen in der Siedehitze nur geringe Spuren des Trioxyds auf. Ausgenommen ist das Ammoniumoxalat, aus dessen Lösung bei anhaltendem Kochen das Urantrioxyd Ammoniak frei macht, bis Ammoniumbioxalat entstanden ist. Demgemäß verläuft hier die Reaktion ebenso wie zwischen Urantrioxyd und Ammoniumbioxalat.

Die Lösungen der sauren Alkalioxalate lösen dagegen in der Siedehitze eine bedeutende Menge des Urantrioxyds auf. Sie wurden mit dem Oxyde abgesättigt, die tiefgelben Lösungen, nach dem Abfiltrieren des ungelösten Urantrioxyds auf dem Wasserbad eingeeengt und aus ihnen beim Erkalten gut krystallisierende Salze von gelber Farbe erhalten.

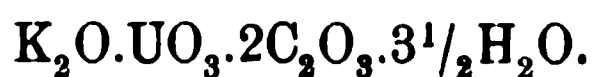
Kaliumuranyloxalate.

Aus der Lösung krystallisierten zuerst glänzende, gelbe Krystalle monokliner Form aus. Die Analysen¹ führten zu der Formel:



Berechnet:			Erhalten:			
K_2O	= 94	9.85 %	10.03	10.11	9.98 %	
2UO_3	= 574.8	60.08 „	60.24	60.23	60.31 „	
$3\text{C}_2\text{O}_3$	= 216	22.57 „	22.78	22.85	22.37	22.39 %
$4\text{H}_2\text{O}$	= 72	7.50 „				
<hr/>						
956.8						

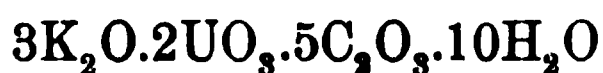
Aus der Mutterlauge krystallisierte in hellgefärbten, nicht glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen eine zweite Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung ergab:



¹ Zur Analyse wurde die Substanz geglüht und in der salzsauren Lösung des entstehenden ziegelroten Rückstandes Uran und Alkali durch Schwefelammon getrennt. Oxalsäure wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt.

	Berechnet:	Erhalten:
$K_2O = 94$	16.01 %	16.27 16.46 %
$UO_3 = 287.4$	48.82 „	48.83 %
$2C_2O_3 = 144$	24.46 „	24.53 24.28 %
$3\frac{1}{2}H_2O = 63$	10.71 „	
<hr/> 588.4		

Die zweite Verbindung will EBELMEN¹ durch Absättigung einer Lösung von Kaliumbioxalat mit PÉLIGOT's Uranoxalat erhalten haben. Das erste Salz dagegen beschreibt er nicht, doch hat er durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumbioxalat zu PÉLIGOT's Uranoxalat einen anderen Körper der Zusammensetzung

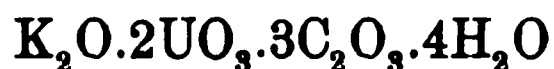


gewonnen. Um diese Angaben zu kontrollieren, wurde PÉLIGOT's Uranyloxalat dargestellt und ganz den Angaben des Entdeckers entsprechend erhalten.



	Berechnet:	Erhalten:
$UO_3 = 287.4$	69.42 %	69.31 69.24 %
$C_2O_3 = 72$	17.39 „	17.68 17.66 „
$3H_2O = 54$	13.19 „	
<hr/> 413.4		

Bei der Absättigung einer Kaliumbioxalatlösung mit diesem Uranoxalat nach den Angaben von EBELMEN wurde jedoch nur die Verbindung

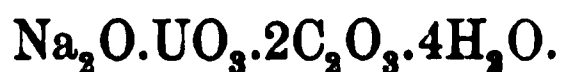


gewonnen. Das Salz liefs sich aus konzentrierter Lösung unzersetzt umkrystallisieren. Trotz wiederholter Versuche wurden die von EBELMEN beschriebenen Körper nicht erhalten.

Natriumuranyloxalat.

Durch Absättigung von Natriumbioxalat mit Urantrioxyd wurde nur ein Salz in feinen, glänzenden, gelben Blättchen erhalten. Dieselbe Verbindung — und nur diese — konnte durch Absättigung von Bioxalat mit PÉLIGOT's Uranoxalat dargestellt werden. Das ziemlich schwer lösliche Salz liefs sich unzersetzt umkrystallisieren.

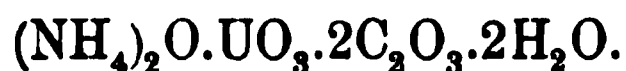
¹ l. c.



		Berechnet:	Erhalten:		
Na_2O	= 62	10.78 %	10.55	10.59	10.44 %
UO_3	= 287.4	49.90 „	49.82	49.61	49.82 „
$2\text{C}_2\text{O}_3$	= 144	25.00 „	25.00	25.10	24.94 „
$4\text{H}_2\text{O}$	= 72				
	<hr/>				
	565.4				

Ammoniumuranyloxalat.

Ein Ammoniumsalz wurde nach denselben Methoden wie das Natriumsalz in grofsen, gelben, durchsichtigen Krystallen monoklin, Zwillinge bildend, erhalten. Auch hier konnte nur eine Verbindung gewonnen werden:

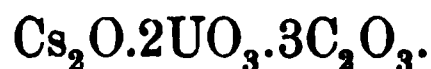


		Berechnet:	Erhalten:		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	= 52	10.00 %	9.61	9.78 %	
UO_3	= 287.4	55.27 „	55.41	55.21	55.25 %
$2\text{C}_2\text{O}_3$	= 144	27.69 „	27.61	27.54	27.51 „
$2\text{H}_2\text{O}$	= 36	7.04 „			
	<hr/>				
	519.4				

Cäsiumuranyloxalat.

Da dem Kaliumsalze $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analog zusammengesetzte Verbindungen weder mit Ammonium-, noch dem Natriumbioxalat erhalten werden konnten, wurde das entsprechende Cäsiumsalz dargestellt, um festzustellen, ob diese Verbindungsstufe nur dem Kalium eigentümlich sei oder sich auch bei dem ihm nächststehenden Elemente finde. Es krystallisierte die Verbindung in kleinen, gelbgrünen, monoklinen Tafeln, die sowohl in heifsem wie in kaltem Wasser fast unlöslich waren.

Die Analyse führte zu der Formel:



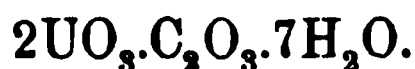
		Berechnet:	Erhalten:	
Cs_2O	= 282	26.01 %	26.15	26.80 %
2UO_3	= 574.8	53.79 „	53.82	53.81 „
$3\text{C}_2\text{O}_3$	= 216	20.20 „	20.34	20.27 „
	<hr/>			
	1072.8			

Die eigentümliche Zusammensetzung des Kaliumsalzes findet hierdurch ihre volle Bestätigung.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, ein der anderen Verbindungsreihe angehöriges Cäsiumsalz darzustellen; mehrfach wiederholte Versuche führten stets zu demselben Körper.

Lithiumuranyloxalat.

Dieses Salz wurde sowohl durch Absättigung von Lithiumbi-oxalat mit Urantrioxyd wie mit PÉLIGOT's Uranyloxalat aus sehr konzentrierter Lösung in großen monoklinen Krystallen erhalten. Dieselben waren jedoch nicht rein. Es verblieb bei der Umkrystallisation ein homogenes, mikrokristallinisches, gelbes, fast unlösliches Pulver. Dasselbe enthielt kein Lithium und erwies sich als ein basisches Uranyloxalat der Zusammensetzung



	Berechnet:	Erhalten:
2UO_3 = 574.8	74.38 %	74.24 %
C_2O_3 = 72	9.31 „	9.21 „
$7\text{H}_2\text{O}$ = 126	16.31 „	
772.8		

Das nach beiden verschiedenen Methoden dargestellte Lithiumsalz hatte dieselbe Zusammensetzung:



	Berechnet:	Erhalten:
Li_2O = 30	5.53 %	5.68 5.67 %
UO_3 = 287.4	52.93 „	53.13 53.06 „
$2\text{C}_2\text{O}_3$ = 144	26.52 „	26.60 26.55 „
$4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ = 81	15.02 „	
542.4		

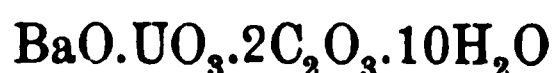
Baryumuranyloxalat.

Die erhaltenen Alkaliuranyloxalate der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$ wurden in wässriger Lösung mit Erdalkalichloriden umgesetzt. Bei Zusatz von Calciumchlorid, sowie dem Strontiumchlorid blieben die Lösungen zunächst klar und setzten beim Stehen in der Kälte erst nach 12 Stunden, beim Sieden nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde Niederschläge der betreffenden Erdoxalate ab. Die Oxalsäure wurde hierbei jedoch niemals quantitativ aus der Lösung entfernt.

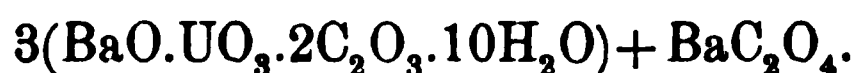
Bei der Umsetzung mit Baryumchlorid erstarrte die Lösung nach einiger Zeit bei geeigneter Konzentration zu einem Gemenge

feiner weißgelber Nadeln. Die mikroskopische Untersuchung sowohl wie die Analyse zeigte jedoch, daß das erhaltene Produkt nicht homogen war, sondern stets wesentliche Beimengungen von Baryumoxalat enthielt, die durch Umkrystallisation nicht ganz zu entfernen waren, da beim Lösen der gelben Nadeln stets eine teilweise Zersetzung des Baryumuranyloxalates — als solches war das erhaltene Produkt anzusprechen — eintrat.

Die Analyse einer mehrfach umkrystallisierten Darstellung, die verhältnismäßig wenig Baryumoxalat enthielt, gestattete jedoch die Zusammensetzung des Salzes zu ermitteln, dem die Formel:



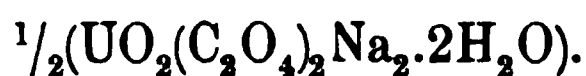
zukommt. Das analysierte Produkt war ein Gemenge von



		Berechnet:	Erhalten:
4BaO	= 612	24.30 %	24.16 24.41 %
3UO ₃	= 862.2	34.24 „	34.49 34.35 „
7C ₂ O ₃	= 504	20.01 „	20.19 19.97 „
30H ₂ O	= 540	21.45 „	
	<hr/> 2518.2		

Dieses Verhalten der Uranyloxalate bei der Umsetzung mit Erdalkalichloriden zeigt, daß wenigstens in den Verbindungen der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$ komplexe Verbindungen mit dem komplexen Ion $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 =$ vorliegen.

Um diese Annahme zu belegen, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumsalzes ausgeführt. Es wurden hierbei folgende Werte für die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° ermittelt.



ν :	32	64	128	256	512	1024
λ : ¹	66.0	72.5	76.9	81.7	86.1	90.8

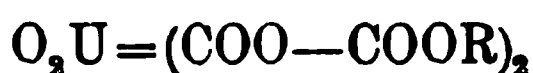
Es ergibt sich hieraus $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 24.8$, ein annähernd normaler Wert für ein neutrales Salz einer zweibasischen Säure.

Ferner wurden Versuche unternommen, die Überführungszahlen desselben Salzes zu bestimmen, doch wurden keine befriedigenden Zahlenwerte erzielt, da an der Kathode sehr schnell Zersetzung des Komplexes durch das gebildete Alkali eintrat. Immerhin liefs sich

¹ Im Mittel aus drei Bestimmungen.

mit Bestimmtheit feststellen, daß in diesen Körpern das Uranyl mit der Oxalsäure wandert, also ein Bestandteil des Anions ist, während Parallelversuche mit dem bekannten Uranylkaliumsulfat $K_2(UO_2)(SO_4)_2 + 3H_2O$, einem unzweifelhaften Doppelsalze von Uranylsulfat mit Kaliumsulfat, zeigten, daß dort das Uranyl als Kation auftritt.

Während nun hiernach die Verbindungen $R_2O.UO_3.2C_2O_3$ als Salze eines komplexen Ions aufzufassen sind und die Struktur



haben, ist die zu dieser Reihe gehörige freie Säure nicht existenzfähig; es bildet sich bei Versuchen, dieselbe darzustellen, nur das oxalsaure Uranyl $O_2U.C_2O_4$.

Als Doppelsalze dieser beiden Verbindungen sind wahrscheinlich das Kalium-, bzw. Cäsiumsalz:



zu betrachten; denn blieb eine verdünnte wässrige Lösung dieses Kaliumsalzes einige Zeit stehen, so schied sich das Uranyloxalat $UO_2.C_2O_4$ bald quantitativ ab, während als anderer Bestandteil die komplexe Verbindung $O_2U = (COO-COOR)_2$ in der Lösung verblieb.

II. Verbindungen des Antimontrioxyds und Wismutoxyds mit Alkalioxalaten.

VON KARL BIERBRAUER.¹

In einer früheren Mitteilung² war gezeigt worden, daß die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens große Neigung zeigen, mit oxalsauren Salzen zu komplexen Verbindungen sich zu vereinigen. Die Mannigfaltigkeit der entstehenden Körper, sowie ihre Beständigkeit steht, wie auch hier nachgewiesen werden konnte, in naher Beziehung zu den Affinitätsgrößen der Sesquioxyde. Es waren Verbindungen der folgenden Zusammensetzung erhalten worden.

1. $3R_2O.M_2O_3.6C_2O_3$.
2. $2\frac{1}{2}R_2O.M_2O_3.5C_2O_3$.
3. $2R_2O.M_2O_3.4C_2O_3$.
4. $R_2O.M_2O_3.4C_2O_3$.

($R=K, Na, NH_4$, $M=Al, Cr, Fe$).

¹ „Über Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Alkalisalze mit Arsen, Antimon und Wismuttrioxyd“. Inaug.-Dissert. von KARL BIERBRAUER (Basel 1898).

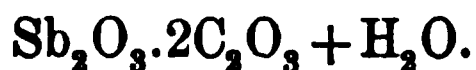
² l. c.

Hinzugefügt sei, daß auch andere nahestehende Sesquioxyde, wie die des Kobalts und Mangans, Doppeloxalate des ersten Typus bilden, wie KEHRMANN¹ nachgewiesen hat. Auch diese Verbindungen sind höchst wahrscheinlich komplexe Salze und bedürfen in dieser Beziehung noch einer eingehenderen Untersuchung, und es erscheint sehr wahrscheinlich, daß auch andere verwandte Körper, wie z. B. Vanadinsesquioxyd und Titansesquioxyd, die nach den schönen Arbeiten von PICCINI² ausgezeichnet zur Alaunbildung befähigt sind, sich ganz ebenso verhalten.

Es war nun zu untersuchen, ob die Sesquioxyde fernerstehender Elemente analoge Verbindungen bilden, ob diese Salze den komplexen Verbindungen zuzurechnen sind, und ob auch hier die Komplexität in Beziehungen zu der Affinität der Sesquioxyde steht. Daß Antimonsesquioxyd, sowie das entsprechende Oxyd des Arsens und wahrscheinlich auch des Wismuts komplexe Körper gerade mit organischen Säuren bilden, dafür sprechen die bekannten Verbindungen des Brechweinsteintypus.

Um zu ermitteln, inwieweit auch die Oxalsäureverbindungen dieser Oxyde den beobachteten Gesetzmäßigkeiten sich einordnen, war ein bereits vorliegendes größeres Beobachtungsmaterial experimentell zu prüfen.

PÉLIGOT³ erhielt durch Absättigen von Oxalsäure mit frisch gefälltem Antimonoxyd ein oxalsaures Antimonoxyd der Formel



Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde bei späteren Untersuchungen anderer Autoren bestätigt.

Angeregt durch die Untersuchung des Brechweinsteins und der analogen anderen weinsauren Salze suchten eine ganze Anzahl von Chemikern Verbindungen der Oxalsäure, die neben Antimonoxyd noch Alkali enthielten, darzustellen. Es gelang dies zunächst nur mit Kaliumbioxalat. Schon LASSAIGNE,⁴ sowie bald darauf BUSSY⁵

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1595; 24, 2325.

² *Z. anorg. Chem.* 11, 106; 13, 441; 17, 355. Für Vanadinsesquioxyd hat sich diese Vermutung kurz nach Beendigung dieser Arbeit durch die Mitteilung von PICCINI und BRIZZI (*Z. anorg. Chem.* 19, 394) bestätigt.

³ *Ann. Chim. Phys* [3] 20, 283.

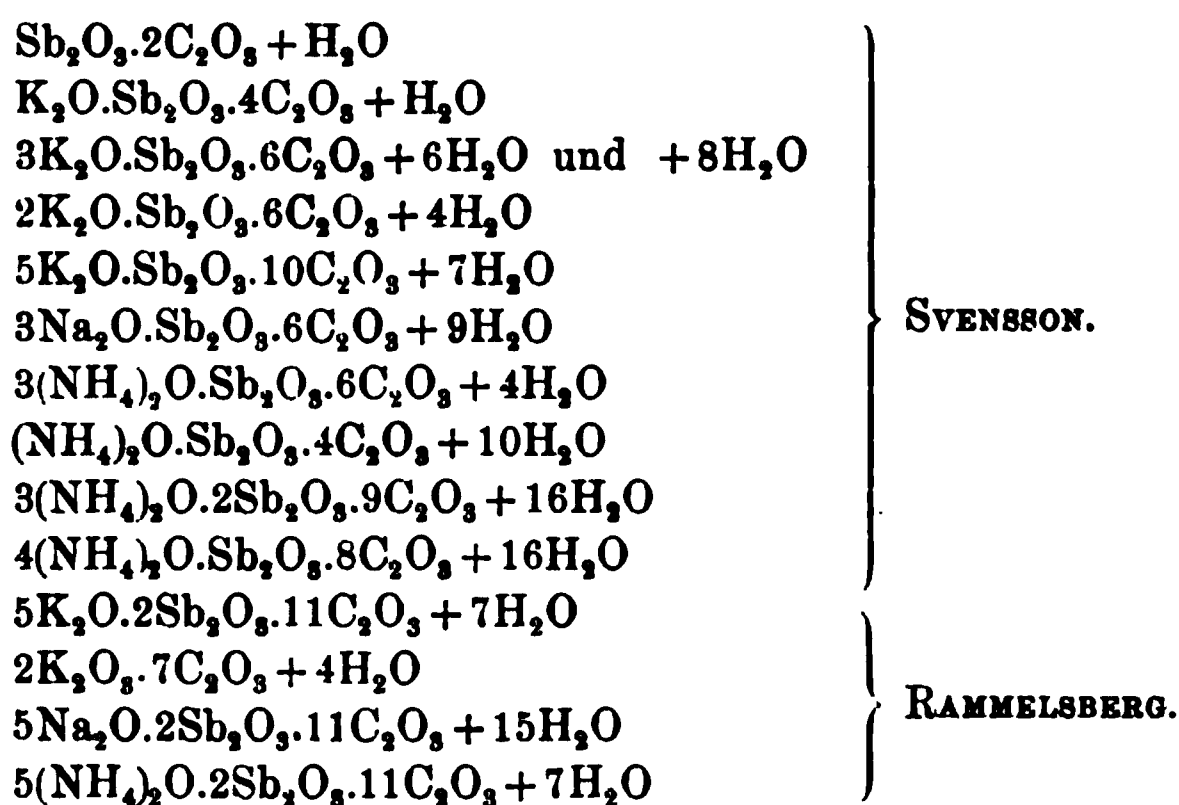
⁴ *Journ. Chim. med.* 3, 278; *Mag. Pharm.* 19, 142.

⁵ *Journ. Pharm.* 24, 616.

und später PÉLIGOT¹ erhielten durch Absättigung einer Lösung des Oxalats mit frisch gefälltem Ammontrioxyd schön krystallisierte Verbindungen, deren richtige analytische Festlegung jedoch, wie später festgestellt wurde, ihnen nicht gelang.

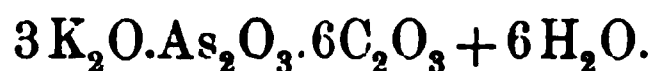
SOUCHAY und LENSSSEN² stellten eine Reihe anderer Antimon-oxydverbindungen rein dar; ihre Ergebnisse wurden durch die bald darauf folgende ausgedehnte Untersuchung von N. SVENSSON³ teils bestätigt, teils wesentlich erweitert.

Endlich hat noch RAMMELSBERG⁴ eine Reihe von Alkaliantimon-oxalaten dargestellt, so daß bisher die folgenden Verbindungen in der Litteratur angegeben sind:



Das Kaliumsalz $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6$ oder $8\text{H}_2\text{O}$ findet in der Färberei als Ersatz für Brechweinstein eine umfangreiche Verwendung. Das technische Präparat hat jedoch keine konstante Zusammensetzung und ist deswegen schon der Gegenstand einiger Untersuchungen, so von PERCY KAY⁵ und WAGENER⁶ geworden.

An Verbindungen von Oxalaten mit arseniger Säure findet sich bisher nur ein von SOUCHAY und LENSSSEN⁷ angeblich erhaltene Salz der Zusammensetzung:



¹ l. c.

² *Lieb. Ann.* 105, 249 ff.

³ Lunds Univers. Arskrift 1867. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 314.

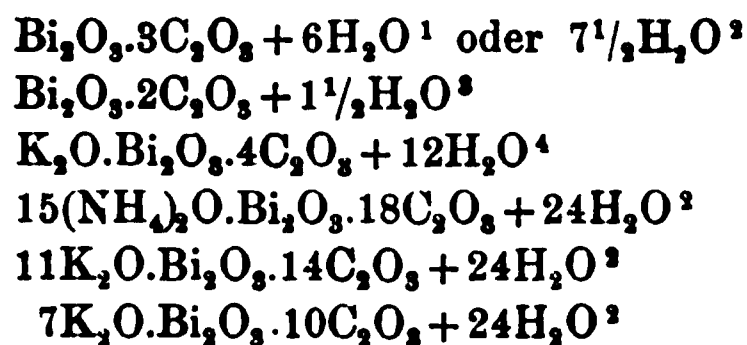
⁴ *Pogg. Ann.* 93, 177.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 546.

⁶ Ebendasselbst 22, 288.

⁷ l. c.

Von Verbindungen des Wismutoxyds mit Oxalsäure und Alkali-oxalaten sind die folgenden beschrieben worden:

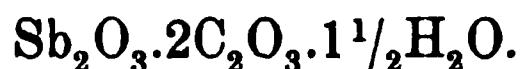


Oxalsaures Antimonoxyd.

PÉLIGOT beschreibt, wie oben erwähnt, eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. SVENSSON erhielt den gleichen Körper bei Fällung einer Lösung von Antimontrioxyd in Weinsäure mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung als krystallinisches Pulver. Ein schon früher von BERZELIUS⁵ beschriebener Körper der Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$ konnte trotz vielfacher Versuche von den späteren Autoren nicht erhalten werden.

Bei der Wiederholung des von SVENSSON beschriebenen Versuches wurde das Salz als ein schneeweißer, aus gut ausgebildeten mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

Seine Untersuchung⁶ führte zu Werten, die bis auf den Wassergehalt mit den Resultaten PÉLIGOT's und SVENSSON's übereinstimmen und die Zusammensetzung ergeben:



Berechnet für		Berechnet für		Erhalten:		Erhalten von
$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:				SVENSSON:
Sb_2O_3	= 62.74 %		64.00 %	62.63	62.40 %	63.81 %
C_2O_3	= 31.37 „		32.00 „	31.41	31.47 „	31.39 „
H_2O	= 5.89 „		4.00 „			

¹ SCHWARZENBERG, *Lieb. Ann.* 64, 126. MUIR, *Jahresber.* 1878, 293.

² SOUCHAY und LENNSEN, l. c.

³ HEINZ, *Lieb. Ann.* 111, 205.

⁴ SVENSSON, l. c.

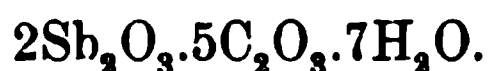
⁵ *Lehrb. d. Chemie* (5. Aufl.) 3, 1124.

⁶ Zur Bestimmung der antimonigen Säure wurden gewogene Mengen des Salzes unter Zusatz von Weinsäure gelöst, die Lösung mit Natriumbikarbonat übersättigt und mit $\frac{1}{20}$ -norm. Jodlösung titriert. Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde aus einer schwefelsauren Lösung des Salzes Antimontrisulfid durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffes die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert.

Wie ersichtlich, stimmt auch der von SVENSSON erhaltene Oxalsäurewert besser auf einen Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, während von ihm zu viel Antimontrioxyd gefunden wurde. Dies kann jedoch leicht auf die nicht ganz einwandfreie gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Antimons zurückgeführt werden, während die bei vorliegenden Versuchen angewendete jodometrische Titration völlig eindeutig ist.

Die Verbindung, die als ein basisches Antimonoxalat aufzufassen ist, zersetzt sich bei Zusatz verdünnter Alkalien oder beim bloßen Kochen mit Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure.

Weitere Versuche zum Zwecke, oxalsäurereichere Antimonverbindungen etwa der möglichen Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$ oder $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$ zu erhalten, die vielleicht einer hypothetischen komplexen Antimonoxalsäure entsprächen, wurden derart angestellt, daß konzentrierte wässrige Oxalsäurelösung teils in der Siedehitze, teils im Druckrohre bald mit einem Überschusse, bald mit berechneten Mengen frisch gefällten Antimonoxyds behandelt wurden. Es wurde hierbei ein in haardünnen Nadeln krystallisierender Körper, jedoch fast stets mit etwas überschüssigem Antimontrioxyd gemengt, erhalten. Einige fast reine Präparate wurden analysiert; die Resultate machen es wahrscheinlich, daß hier ein Antimonoxalat anderer Zusammensetzung vorliegt, wenn auch die Ergebnisse nicht als ganz sicher bezeichnet werden können, da bei der Zersetzlichkeit auch dieses Salzes an ein Umkrystallisieren des aus stark oxalsaurer Lösung erhaltenen Produktes nicht gedacht werden konnte. Die Analysen führen zu der Formel:



		Berechnet:	Erhalten:	
$2\text{Sb}_2\text{O}_3$	= 576	54.24 %	54.39	55.15 %
$5\text{C}_2\text{O}_3$	= 360	33.89 „	33.42	33.58 „
$7\text{H}_2\text{O}$	= 126	11.87 „		
<hr/>				
1062				

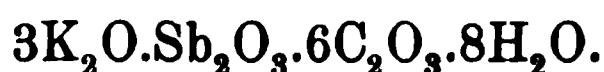


Die Verbindungen dieser Zusammensetzung entsprechen vollständig den beständigsten bei den Sesquioxyden des Aluminiums, Eisens und Chroms erhaltenen komplexen Oxalaten. Beschrieben sind in der Litteratur schon einige dieser Salze, doch sind ihre Darstellungsmethoden nicht genau angegeben; auch fehlen noch

irgendwelche Versuche über den Charakter dieser Körper, die man bisher meist als Doppelsalze von neutralen Oxalaten mit Antimonoxalat betrachtete. Dafs diese Anschauungsweise wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, erhellt schon daraus, dafs ein Antimonoxalat der Zusammensetzung $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ nicht existiert.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Absättigung einer siedenden konzentrierten Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Antimontrioxyd. Das Antimontrioxyd mufs in kleinen Mengen in die stark siedende Lösung eingetragen werden, bis gerade Sättigung eingetreten ist; dann wird schnell unter Anwendung eines Heifswassertrichters filtriert, und im erkalteten Filtrate scheiden sich grofse Mengen zu sternförmigen Gruppen vereinigter Nadeln aus. Wird nicht so schnell gearbeitet und die übersättigte Lösung noch länger gekocht, so leidet die Ausbeute, da das gebildete Salz sich dann teilweise wieder zersetzt.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
$3\text{K}_2\text{O} = 282$	24.60 %	24.77 24.75 24.53 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	25.13 „	25.37 25.27 24.98 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	37.69 „	37.80 37.56 37.70 „
$8\text{H}_2\text{O} = 144$	12.58 „	
<hr/>		
1146		

Das Salz ist in kaltem Wasser unzersetzt löslich, doch tritt nach kurzem Stehen, ebenso beim Erwärmen, Trübung durch Abscheidung von antimoniger Säure ein. Bei Zusatz einiger Tropfen stärkerer Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, zu der klaren, wässrigen Lösung beginnt sofort eine starke Abscheidung von oxalsaurem Antimonoxyd, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in schön ausgebildeten Nadeln.

Diese Reaktion macht es sehr wahrscheinlich, dafs die Verbindung als das Kalisalz einer sehr schwachen komplexen Säure $\text{Sb} \equiv (\text{COO} - \text{COOH})_3$, anzusprechen ist, die, in freiem Zustande nicht beständig, sofort in das Antimonoxalat übergeht.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° bestimmt; doch trat hierbei stets bei einer Verdünnung von $\frac{1}{128}$ -normal plötzliche Zersetzung der vorher klaren Lösung ein, und die Leitfähigkeit stieg sehr schnell, ein Zeichen dafür, dafs an Stelle des langsam wandernden komplexen Ions

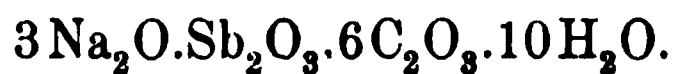
$\text{Sb}(\text{COO}-\text{COO})_3 \equiv$ das stark leitende Oxalsäureion getreten war. Für die messbaren Verdünnungen wurden die folgenden Werte erhalten:

ν :	16	32	64
λ :	73.8	81.8	89.3.

Die Darstellung des entsprechenden Natriumsalzes bereitet wesentlich grössere Schwierigkeiten, da diese Verbindung viel unbeständiger ist, wie das Kalisalz. Wurde das sehr schwer lösliche saure oxalsaure Natron in der Siedehitze mit frisch gefällter antimoniger Säure abgesättigt, so lösten sich zwar bedeutende Mengen derselben auf; sowie jedoch ein geringer Überschuss hinzugesetzt war, trat plötzlich totale Zersetzung unter Abscheidung fast der ganzen schon gelösten Menge ein. Es wurde deswegen die Absättigung nicht in starker Siedehitze, sondern auf dem Wasserbade sehr vorsichtig vorgenommen.

Aus der erkalteten filtrierten Lösung schied sich zunächst eine bedeutende Menge unveränderten Natriumbioxalates ab, dem wechselnde, aber stets geringe Mengen antimoniger Säure beigemengt waren. Der zweite Anschufs brachte dann eine starke Ausscheidung reiner antimoniger Säuren, und nunmehr war offenbar in der Lösung, nachdem beide Komponenten sich teilweise wieder ausgeschieden hatten, ein Gleichgewichtszustand wieder eingetreten; denn der dritte Anschufs brachte diamantglänzende, monokline Prismen, denen geringe Mengen kleinerer, scheinbar rhombischer, auch stark brechender Krystalle beigemengt waren. Im vierten Anschusse endlich schieden sich nur die kleineren Krystalle, allerdings in nicht allzu grosser Ausbeute, aus.

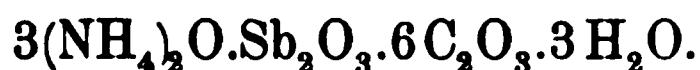
Die grösseren Krystalle erwiesen sich als ein Antimonoxalat von komplizierter Zusammensetzung, auf das weiterhin zurückzukommen sein wird; die kleineren rhombischen Krystalle jedoch waren das erwartete Salz. Seine Analyse führte zu der Formel:



		Berechnet:	Erhalten:	
$3\text{Na}_2\text{O}$	= 186	17.13 %	17.48	17.32 %
Sb_2O_3	= 288	26.52 „	26.20	26.43 „
$6\text{C}_2\text{O}_3$	= 432	39.78 „	39.75	39.81 „
$10\text{H}_2\text{O}$	= 180	16.57 „		
<hr/>				
1086				

Das Salz zeigt dieselben Reaktionen wie das Kalisalz, nur ist seine wässrige Lösung noch wesentlich unbeständiger und zersetzt sich schon in der Kälte nach wenigen Minuten.

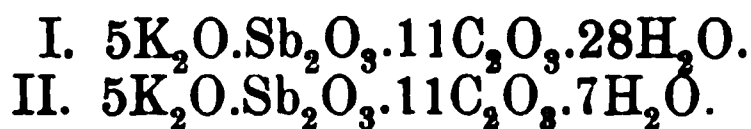
Die ersten Versuche, das Ammoniumsalz dieser Reihe darzustellen, verliefen ergebnislos. Bei Absättigungen in wässriger Lösung schied sich das angewendete Ammoniumbioxalat größtenteils wieder unverändert aus oder es entstanden sehr komplizierte Doppelverbindungen. Da sich nun aus dem Verhalten des Kalium wie des Natriumsalzes offenbar ergeben hatte, daß das komplexe Ion dieser Verbindungen sehr unbeständig ist und durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten wird, so mußte man die Bildung der Salze begünstigen können, wenn man die Hydrolyse nach Möglichkeit erschwerte. Zu diesem Zwecke wurde die mit Antimontrioxyd abgesättigte, halb konzentrierte Lösung von Ammoniumbioxalat unmittelbar nach dem Erkalten mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt. Es krystallisierten reichliche Mengen unveränderten Ammoniumoxalats aus. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit 3 Volumen absolutem Alkohol vermischt. Es schied sich ein voluminöser, glänzend weißer, krystallinischer, aus verfilzten kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der abgesaugt und lufttrocken zur Analyse verwendet wurde:



	Berechnet:	Erhalten:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 156$	17.67 %	17.83 17.67 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	30.06 „	29.97 30.09 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	46.45 „	46.10 46.27 „
$3\text{H}_2\text{O} = 54$	5.82 „	
<u>930</u>		



Wurde das oben beschriebene Kalisalz in wässriger Lösung gekocht bis gerade Zersetzung eintrat und dann von der ausgeschiedenen antimonigen Säure abfiltriert, so krystallisierten, nachdem in dem ersten Anschusse größere Mengen des unveränderten Ausgangsproduktes sich abgeschieden hatten, im zweiten monokline Prismen aus. Das Salz wurde bei zwei Darstellungen mit verschiedenen Wassergehalten erhalten. Die Analysen führten zu den folgenden Formeln:

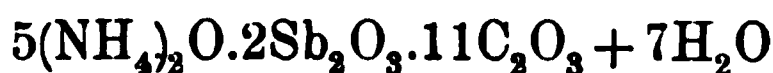


I. Berechnet:	Erhalten:	II. Berechnet:	Erhalten:
$\text{K}_2\text{O} \quad 20.07 \%$	20.46 %	24.06 %	24.11 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 \quad 24.59 \%$	24.87 24.41 %	29.33 „	29.22 „
$\text{C}_2\text{O}_3 \quad 33.81 \%$	33.47 %	40.32 „	40.01 „
$\text{H}_2\text{O} \quad 21.53 \%$			

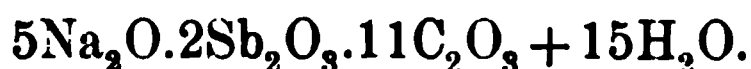


Das Salz zersetzt sich schon bei Übergießen mit kaltem Wasser unter reichlicher Abscheidung von antimoniger Säure.

Genau dieselbe Verbindung mit gleichem Wassergehalt wie die zweite der obigen Darstellungen hatte RAMMELSBERG¹ direkt bei der Absättigung von Kaliumbioxalat mit antimoniger Säure neben dem vorherbeschriebenen Kaliumantimonoxalat erhalten. Ihre Bildung ist offenbar darauf zurückzuführen, daß er in verdünnter Lösung unter lang anhaltendem Kochen absättigte, wobei das primär gebildete normale Salz sich teilweise wieder zersetzte. Ganz in derselben Weise erhielt er das entsprechende Ammonium- und Natriumsalz:



und



Trotz einer großen Anzahl unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführter Darstellungen gelang es nicht, diese wiederum zu erhalten. Bei allen Versuchen ging die Zersetzung weiter, es schied sich antimonige Säure aus und das angewendete Bioxalat krystallisierte unverändert.

Natürlich ging die Zersetzung der normalen Antimonoxalate $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$ auch über diese Zwischenstufe hinaus, wenn unter Zusatz verdünnter Lösungen der Ätzalkalien gearbeitet wurde.

Dieser Mißerfolg ist bei der außerordentlichen Zersetzlichkeit dieser Salzreihe darauf zurückzuführen, daß es nicht gelang, die richtigen Konzentrationsbedingungen, die RAMMELSBERG wohl zufällig traf und nicht beschrieb, zu erhalten. Jedenfalls dürfte die Existenz einer Verbindungsreihe der angegebenen Zusammensetzung unzweifelhaft sein.

Die nahe Beziehung dieser Körperklasse zu der bei den Aluminiumoxalaten auf ganz analogem Wege erhaltenen Salzreihe, der

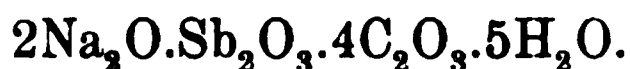
Konstitution $\text{Al}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \end{array} (\text{COO} - \text{COOR})_6$ geht schon aus der Zusammensetzung hervor. Ob diese Verbindungen wie die vorige Reihe als komplexe Salze zu betrachten sind, liefs sich bei ihrer Zersetzlichkeit experimentell nicht entscheiden.

¹ *Pogg. Ann.* 93, 127.

² *Z. anorg. Chem.* 11, 184.

Natriumantimonoxalat, $2\text{Na}_2\text{O}.\text{Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Darstellung des oben beschriebenen Natriumantimonoxalats $\text{Sb} \equiv (\text{COO}.\text{COO}.\text{Na})_3.5\text{H}_2\text{O}$ hatte sich, wie angegeben, in größeren Mengen ein zweites Salz in großen monoklinen Prismen gebildet. Die Analyse dieses Körpers, der bei mehrfach wiederholten Darstellungen stets wieder erhalten wurde, führte zu der Formel:

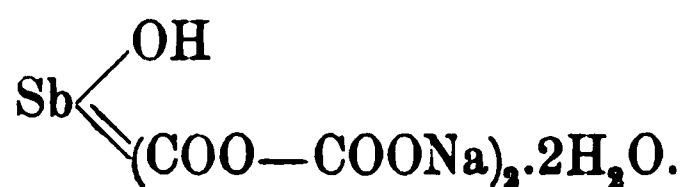


	Berechnet:	Erhalten:
$2\text{Na}_2\text{O} = 124$	15.69 %	15.73 15.74 15.96 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	36.45 „	36.38 36.16 36.42 „
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	36.45 „	36.56 36.11 36.30 „
$5\text{H}_2\text{O} = 90$	11.41 „	
<hr/>		
790		

Das Salz zersetzt sich bereits mit kaltem Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure, giebt bei Behandlung mit verd. Schwefelsäure $\text{Sb}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3.1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und zeigt im übrigen alle Reaktionen des Antimons wie der Oxalsäure.

Ein analog zusammengesetztes Kalium- oder Ammoniumsalz konnte trotz zahlreicher Versuche nicht gewonnen werden.

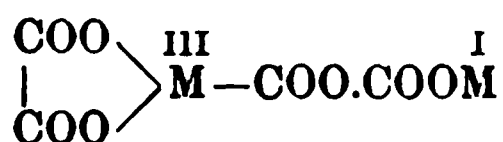
In ihrer Zusammensetzung entspricht die Verbindung vollständig komplexen Reihen, die bei den Aluminium-, sowie Chromoxalaten erhalten wurden, und findet demgemäß ihre Konstitution wohl ihren Ausdruck in der Formel:



Ob wirklich das halbe Wassermolekül als Konstitutionswasser gebunden ist, läßt sich bei der Unbeständigkeit der Verbindung in der Wärme experimentell nicht ermitteln; anderenfalls würde die verdoppelte Anhydridformel der Konstitution entsprechen.

Alkaliantimonoxalate, $\text{R}_2\text{O}.\text{Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$.

Die Verbindungsreihen, deren molekulare Zusammensetzung dieser Formel entspricht, hatten sich bei den Oxalaten des Eisen-, Aluminium- und Chromoxydes sehr beständig gezeigt. Es war nachgewiesen worden, daß diese Körper als die normalen Salze einbasischer komplexer Säuren die Konstitution:

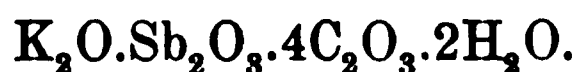


hatten.

Ihre Bildungsweise war eine sehr einfache.

Bei den vorliegenden Körpern dagegen war die Darstellung einer entsprechenden Verbindungsreihe der größeren Zersetzlichkeit gemäß mit Schwierigkeiten verknüpft. Es gelang nur, das Kalium- und Ammoniumsalz zu erhalten, die auch SVENSSON schon früher beschrieben hat.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde die konzentrierte Lösung einer gewogenen Menge des normalen Kaliumantimonoxalats, $\text{Sb} \equiv (\text{COO} - \text{COOK})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit der für ein Molekül berechneten Menge krystallisierter Oxalsäure versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die möglichst schnell von etwa ausgeschiedener antimoniger Säure abfiltrierte Lösung schied während des Erkalstens ineinander verwachsene Krystallnadeln ab, die sich mikroskopisch scharf von den prismatischen Krystallen des normalen Kaliumantimonoxalats, das nach dem vollständigen Erkalten auskrystallisierte, unterschieden. Die Analysen des ersten Anschusses ergaben für die Verbindung die Formel:



		Berechnet:	Erhalten:
K_2O	= 94	13.32 %	13.48 13.96 %
Sb_2O_3	= 288	40.80 „	40.56 40.75 „
$4\text{C}_2\text{O}_3$	= 288	40.80 „	40.78 40.86 „
$2\text{H}_2\text{O}$	= 36	5.08 „	
	— 706 —	100.00 %	

SVENSSON will dieselbe Verbindung mit einem Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser bei Einwirkung von Ätzalkali auf eine mit Sb_2O_3 versetzte siedende Lösung von Kaliumbioxalat erhalten haben; doch schlugen bei vorliegenden Versuchen alle Darstellungen nach dieser Vorschrift fehl. Es trat stets Zersetzung unter Abscheidung von antimoniger Säure ein.

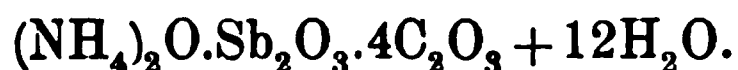
Die Bildungsweise der obigen Verbindung findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



die allerdings nicht quantitativ verläuft.

Zur Gewinnung des entsprechenden Ammoniumsalzes wurde eine konzentrierte Lösung von zwei Gewichtsteilen Ammonium-

bioxalat und einem Gewichtsteil krystallisierter Oxalsäure in der Siedehitze mit antimoniger Säure behandelt, bis die Ausscheidung krystallisierten Antimonoxalats das Ende der Reaktion anzeigte. Es schieden sich aus der filtrierten Lösung schöne prismatische Krystalle aus — allerdings nur in sehr geringer Ausbeute — deren Analyse zu der Formel führte:



	Berechnet:	Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	6.17 %	6.36 6.04 %
$\text{SbO}_3 = 288$	34.12 „	34.10 %
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	34.12 „	34.35 „
$12\text{H}_2\text{O}_2 = 216$	25.59 „	
844	100.00 %	

Eine entsprechende Natriumverbindung zu erhalten, gelang, wie schon erwähnt, nicht.

Die Salze dieser Verbindungsreihe unterscheiden sich in ihrer Reaktion von den normalen Antimonoxalaten nur durch ihre außerordentliche Unbeständigkeit gegen Wasser. Schon in der Kälte zersetzen sie sich vollständig unter Abscheidung von antimoniger Säure.

— — —

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Alkali-antimonoxalate entsprechen in ihrer Zusammensetzung sämtlich Verbindungen, die bei der Einwirkung von Oxalaten auf Aluminium-, Chrom- und Eisenoxyd erhalten wurden und die dort sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Prüfung als sehr beständige komplexe Salze sich erwiesen. Für die vorliegende Verbindung lassen sich experimentelle Belege hierfür, der Zersetzlichkeit der Salze halber, schwer erbringen; aus den gemachten Beobachtungen aber lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

Die Verbindungen $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, sowie $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ sind als einfache Salze des Antimontrioxyds und nicht etwa als eine komplexe Antimonoxalsäure aufzufassen. Die erstere Verbindung entsteht zwar durch Zersetzung der Alkali-antimonoxalate, dieselben sind aber nicht direkt aus ihr synthetisch aufzubauen.

Bei den Alkali-antimonoxalaten zeigte sich in sehr hohem Maße die Beständigkeit des komplexen Anions von der wechselnden Basizität des Kations abhängig, und gelang es daher nicht, in allen

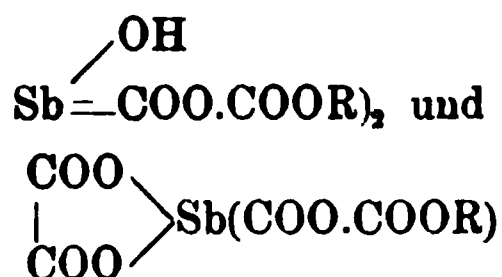
Reihen sämtliche Alkalisalze zu erhalten. Es trat dies schon bei den als normale Verbindungen zu bezeichnenden Salzen der Zusammensetzung



deutlich hervor, da, während das Kalisalz verhältnismäßig beständig ist, das Natriumsalz sich schon als wesentlich zersetzlicher erweist und das Ammoniumsalz sich in wässriger Lösung direkt überhaupt nicht bildet.

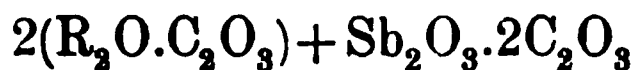
Immerhin dürfte für das Kaliumsalz durch die Leitfähigkeitsbestimmung die Komplexität erwiesen sein. Da aber selbst bei ihm schon in mittlerer Verdünnung hydrolytische Zersetzung des komplexen Ions eintritt, so konnte für das Natrium- und Ammoniumsalz nicht derselbe experimentelle Nachweis geführt werden; doch dürften auch diese Körper unzweifelhaft als komplex zu betrachten sein.

Ebensowenig liefs sich für die Verbindungen der Formel:

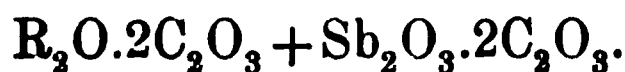


durch physikalische Methoden experimentell der Beweis der Komplexität erbringen, da dieselben noch wesentlich zersetzlicher sind; doch dürfte aus folgenden Erwägungen hervorgehen, daß thatsächlich Komplexität vorliegt.

Wären die Verbindungen dieser beiden Reihen Doppelsalze, so müßten sie sich aus den Komponenten zusammensetzen



bezw.



Es gelang nun trotz zahlreicher verschiedener Versuche niemals, eines der Salze durch die Einwirkung dieser Komponenten auf einander darzustellen, so daß sie kaum als Molekularverbindung von Antimonoxalat mit Oxalaten betrachtet werden können. Kann man demnach die Salze der Zusammensetzung:

1. $3\text{R}_2\text{O.Sb}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3,$
2. $2\text{R}_2\text{O.Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3,$
3. $\text{R}_2\text{O.Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$

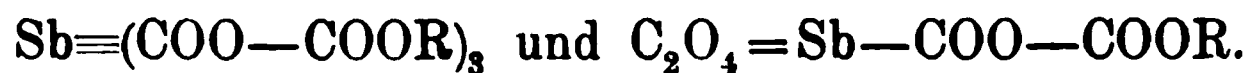
mit ziemlicher Sicherheit als komplex ansehen, so läßt sich für die Verbindungsreihe $5R_2O.2Sb_2O_3.11C_2O_3$, die den Thonerdeoxalaten $5R_2O.2Al_2O_3.10C_2O_3$ annähernd entspricht, diese Frage kaum definitiv entschieden.

Doppelsalze der komplexen Antimonoxalate.

Neben den bisher beschriebenen „komplexen“ Antimonoxalaten giebt es eine Reihe scheinbar wesentlich komplizierterer Verbindungen, deren Analoga bei der Thonerde u. s. w. nicht zu existieren scheinen. Diese Körper, die schon von den früheren Autoren erhalten sind, stellen sich in Wirklichkeit als recht einfache Doppelsalze der obigen komplexen Antimonoxalate mit Alkalibioxalaten dar. Ihre Entstehungsweise erscheint ganz natürlich, wenn man bedenkt, daß die Antimonoxalate sich nur bei Gegenwart eines großen Überschusses der Oxalate bilden können, um die Möglichkeit einer hydrolytischen Zersetzung zu vermindern, und aus den Endlaugen, in denen die Oxalate sich immer mehr anreichern, dann Molekularverbindungen derselben mit den Antimonoxalaten sich ausscheiden.

Die Aluminium-, Chrom- und Eisenoxalate, viel beständigere komplexe Körper, bedürfen zu ihrer Entstehung nicht des Überschusses der Oxalate und daher finden sich dort derartige Doppelsalze nicht.

Es sind demnach zu unterscheiden Doppelsalze der Verbindungen:



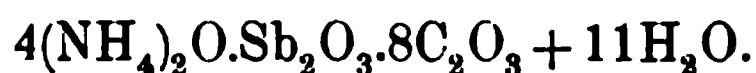
In diese beiden Reihen lassen sich alle bisher dargestellten komplizierten Verbindungen einordnen.

Nr.	Formel	Doppelsalze	Darsteller
I.	$4(NH_4)_2O.Sb_2O_3.8C_2O_3.11H_2O$	$Sb \equiv (COO-COORH_4)_3 + NH_4HC_2O_4 + 5H_2O$	SVENSSON und BIERBRAUER
II.	$5K_2O.Sb_2O_3.10C_2O_3.12H_2O$	$Sb \equiv (COO-COOK)_3 + 2KHC_2O_4 + 5H_2O$	do.
III.	$2(NH_4)_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.6H_2O$	$C_2O_4 = Sb-COO.COONH_4 + NH_4HC_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$	BIERBRAUER
IV.	$2K_2O.Sb_2O_3.6C_2O_3.4H_2O$	$C_2O_4 = Sb-COO.COOK + KHC_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	SVENSSON
V.	$3(NH_4)O.2Sb_2O_3.9C_2O_3 + 6H_2O$	$4(C_2O_4 = Sb-COO.COONH_4) (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$	do.

Die einzige bisher in Litteratur beschriebene Verbindung, die sich hier nicht einordnen läßt, ist ein von RAMMELSBERG angeblich erhaltenes Salz: $2K_2O.Sb_2O_3.7C_2O_3.4H_2O$, dessen Existenz jedoch, wie aus der Originalmitteilung¹ ersichtlich mehr als fraglich erscheint.

Von diesen Doppelsalzen sind die folgenden in der vorliegenden Arbeit erhalten und analysiert worden:

Doppelsalz I:² Bei der Absättigung von wässriger Ammoniumbioxalatlösung mit antimoniger Säure in der Siedehitze krystallisierten, nachdem die Hauptmenge des angewendeten Bioxalats sich unverändert abgeschieden hatte, in den letzten Anschüssen neben Ammoniumbioxalat schön ausgebildete rhombische Tafeln des durch Wasser leicht zersetzlichen Salzes aus. Dieselben wurden mechanisch ausgesucht und analysiert:



	Berechnet:	Erhalten:
$4(NH_4)_2O = 208$	16.38 %	16.39 %
$Sb_2O_3 = 288$	22.68 „	22.87 „
$8C_2O_3 = 576$	45.35 „	45.32 „
$11H_2O = 198$	15.59 „	
1270	100.00 %	

SVENSSON beschreibt dasselbe Salz mit einem Gehalt von $16H_2O$.

Doppelsalz II: Aus den Endlaugen der Darstellungen des normalen Kaliumantimonoxalates



krystallisierten meist stark glänzende Krystalle des durchaus homogenen, in kaltem Wasser unzersetzt löslichen Salzes aus.



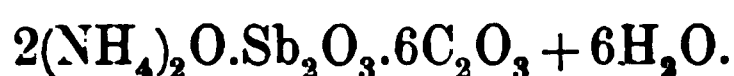
	Berechnet:	Erhalten:
$5K_2O = 470$	27.89 %	27.67 27.97 %
$Sb_2O_3 = 288$	17.09 „	17.21 17.15 „
$10C_2O_3 = 720$	42.73 „	42.67 42.45 „
$12H_2O = 216$	12.29 „	
1694	100.00 %	

¹ l. c.

² Nach der obigen Tabelle.

Nach SVENSSON enthält die Verbindung nur 7 Mol. Krystallwasser.

Doppelsalz III: Bei den Versuchen, die zu dem Doppelsalz I geführt hatten, krystallisierte mitunter, ohne daß die scheinbar zufälligen Versuchsbedingungen festgelegt werden konnten, ein Salz von etwas anderem Aussehen aus, dessen Analyse zu folgendem Resultate führte:



	Berechnet:	Erhalten:
$2(\text{NH}_4)_2\text{O} = 104$	11.16 %	11.36 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	30.90 „	30.93 31.23 %
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	46.35 „	46.25 %
$6\text{H}_2\text{O} = 108$	11.59 „	
932	100.00 %	

Das analoge Kaliumsalz (IV) wurde von SVENSSON in zolllangen Prismen erhalten, bei der vorliegenden Arbeit jedoch nicht wieder dargestellt.

Das Doppelsalz V ist von SVENSSON durch Absättigung einer Lösung von neutralem Ammoniumoxalat mit oxalsaurem Antimonoxyd gewonnen.

Zahlreiche Versuche, Verbindungen des Arsentrioxys mit Oxalsäure und Alkalioxalaten darzustellen, die den Antimonoxalaten entsprächen, verliefen ergebnislos und berechtigen zu der Annahme, daß komplexe Verbindungen oder Doppelsalze der arsenigen Säure und Oxalsäure nicht existenzfähig sind. Selbst die einzige bisher beschriebene derartige Verbindung, das dem Antimonoxalate analoge Kalisalz:



erwies sich als ein Gemenge von Kaliumbioxalat und arseniger Säure.²

Oxalsaures Wismutoxyd.

Kocht man eine Oxalsäurelösung mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat, so wird nur ein Teil desselben in mikrokristallinisches Wismutoxalat übergeführt, der größte Teil des Oxyds bleibt aber

¹ SOTCHAY und LENSSEN, *Lieb. Ann.* 105, 155.

² Ausführlicher: BIERBRAUER, Dissertation S. 46—49.

unverändert und beide Körper können nicht getrennt werden. Dagegen erhält man bei Zusatz einer konzentrierten Oxalsäurelösung zu einer schwach salpetersauren Lösung von Wismutnitrat einen schneeweißen krystallinischen Niederschlag, dessen Analyse¹ die Zusammensetzung ergab:



	Berechnet:	Erhalten:
$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 466$	57.04 %	57.52 57.47 %
$3\text{C}_2\text{O}_3 = 216$	26.44 „	26.35 26.20 „
$7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 135$	16.52 „	
— — — 817		

Im Gegensatz zur antimonigen Säure bildet also Wismutoxyd ein normales gesättigtes Oxalat. Ein basisches Salz, entsprechend der Zusammensetzung des Antimonoxalates, konnte hier nicht erhalten werden.

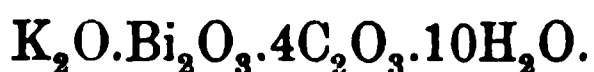
Kaliumwismutoxalat.

Wurde eine Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat oder mit neutralem Wismutoxalat erwärmt oder gekocht, so wurden nur geringe Mengen derselben gelöst und es schied sich alsbald wieder neutrales Wismutoxalat aus. Wurde dagegen eine konzentrierte Lösung von normalem Kaliumoxalat auf dem Wasserbade mit neutralem Wismutoxalat behandelt, so gingen bedeutende Mengen des letzteren in Lösung und die von dem Überschusse des Wismutsalzes abfiltrierte Lauge schied beim Erkalten eine bedeutende Menge eines krystallinischen Salzes ab, das aus sehr schön ausgebildeten mikroskopischen, zu sternförmigen Aggregaten verwachsenen Säulen bestand. Unmittelbar nach dem Er-

¹ Zur Wismutbestimmung wurde ein Teil in einem gewogenen Porzellantiegel mit ungefähr der fünffachen Menge chemisch reinen Cyankalis schwach geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das hinterbleibende metallische Wismut auf einem vorbereiteten und gewogenen Goohtiegel abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Der Porzellanschmelztiegel wurde zurückgewogen und etwaige Gewichts differenzen desselben — herrührend von Glasurteilchen, die bei der Cyankalischmelze abblättern und sich dann auf dem Goohtiegel befinden — von dem Gewichte des Metalles in Abzug gebracht. Zur Alkalibestimmung wurde aus einer zweiten Probe das Wismut durch Schwefelwasserstoff entfernt und im Filtrat das Alkali als Sulfat gewogen. Die Oxalsäure wurde mit Permanganat titriert.

kalten mußten die Krystalle abfiltriert werden, da sich ihnen sonst bedeutende Mengen neutralen Kaliumoxalats beimengten.

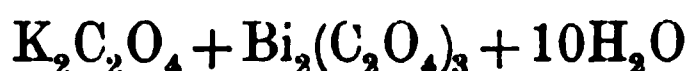
Die Analysen des reinen Produktes, das bei wiederholten Darstellungen stets in gleicher Zusammensetzung erhalten wurde, führten zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
K_2O = 94	9.16 %	9.16 9.06 %
Bi_2O_3 = 466	45.22 „	45.14 45.16 „
$4\text{C}_2\text{O}_3$ = 288	28.07 „	28.28 28.25 „
$10\text{H}_2\text{O}$ = 180	17.55 „	
1028		

Das Salz ist in der Kälte unlöslich, in heißem Wasser dagegen zersetzt es sich vollständig; es zeigt sämtliche Reaktionen des Wismuts und der Oxalsäure.

Trotzdem hier eine Wismutverbindung vorliegt, die in ihrer Zusammensetzung den komplexen Oxalaten der antimonigen Säure entspricht, ist sie sicherlich nur als ein Doppelsalz der Zusammensetzung:



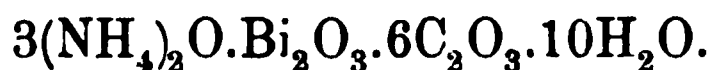
anzusprechen; denn während die Antimonverbindung durch Lösen von antimoniger Säure in Bioxalat entsteht und eine Zerlegung desselben in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ nicht angängig ist, da eine Verbindung $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ nicht existiert, entsteht das Wismutsalz nur direkt aus seinen Komponenten.

Die anderen von SOUCHAY und LENSSEN beschriebenen komplizierten Verbindungen sind nichts anderes als Gemenge dieses Doppelsalzes mit neutralem Kaliumoxalat, wie sie bei unvorsichtigem Arbeiten auch bei vorliegendem Versuche erhalten wurden. $11\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{C}_2\text{O}_3$ ist das obige Doppelsalz, gemengt mit 10 Molekülen $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die angebliche Verbindung $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3$ dasselbe Salz, gemengt mit 6 Molekülen Kaliumoxalat. Diese Formeln sind also als selbständige chemische Verbindungen aus der Litteratur zu streichen.

Ammoniumwismutoxalat.

Dieses Salz wurde ganz ebenso wie die Kaliumverbindung durch Lösen von oxalsaurem Wismutoxyd in einer konzentrierten heißen Lösung von neutralem Ammoniumoxalat dargestellt und krystalli-

sierte beim Erkalten sofort in grosser Menge in mikroskopischen Krystallen von sehr charakteristischem, pyramidenartigem Habitus aus. Es mußte hier noch schneller als bei dem Kaliumsalze gearbeitet werden, da sich sonst Ammoniumoxalat der Verbindung beimengte.



		Berechnet:	Erhalten:	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	= 156	12.64 %	12.49	12.48 %
Bi_2N_3	= 466	37.76 „	37.89	37.86 „
$6\text{C}_2\text{O}_3$	= 432	35.01 „	35.15	35.07 „
$10\text{H}_2\text{O}$	= 180	14.59 „		
	<hr/> 1234	<hr/> 100.00 %		

Auch diese Verbindung ist unzweifelhaft ein Doppelsalz der Komponenten



Das von SOUCHAY und LENSSEN angegebene Ammoniumsalz $15(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{C}_2\text{O}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ ist nur als ein Gemisch dieser Verbindung mit 12 Molekülen Ammoniumoxalat aufzufassen und als chemische Verbindung aus der Litteratur zu streichen. Gemische ähnlicher Zusammensetzung wurden auch bei der vorliegenden Arbeit wiederholt erhalten.

Entsprechende Natriumverbindungen waren trotz wiederholter Versuche nicht darzustellen. Das schwer lösliche Natriumoxalat löste zwar geringe Mengen Wismutoxalat in der Siedehitze; aus der Lösung schieden sich aber beide Komponenten unverändert aus, ohne daß eine Verbindung eingetreten war. Auch dieses Verhalten spricht dafür, daß bei den Wismutsalzen im Gegensatze zu den Antimon-salzen nur Doppelsalze vorliegen. Dort hat das Natriumoxalat seine ursprünglichen Eigenschaften, z. B. seine Schwerlöslichkeit, verloren und tritt mit der antimonigen Säure zu einer leicht löslichen komplexen Verbindung zusammen, hier wahrt es seine spezifischen Eigenschaften derartig, daß es mit dem Wismutoxalat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich nicht verbindet.

III. Zinnoxalsaure Salze.

Von MAX PLATSCH.¹

Über das Verhalten der frisch gefällten Zinnsäure gegen Oxal-säure und ihre sauren Salze sind bisher nur einige kurze Bemerkungen

¹ Inaug.-Dissert. (Basel 1898) S. 41—49.

kungen veröffentlicht worden. HAUSMANN und LÖWENTHAL¹ beobachteten, daß frisch gefälltes Zinnsäurehydrat sich in einer Lösung von Oxalsäure in großen Mengen auflöste, daß die gesättigte Lösung zu einer gummiähnlichen, nicht krystallisierenden, in Wasser löslichen Masse eintrocknete, und erhielten aus einer mit Zinnsäure nicht ganz abgesättigten Lauge eine in Blättchen krystallisierende Masse, deren Zusammensetzung annähernd auf die Formel $6\text{SnO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ stimmte. Dieser Formel nach scheint ihnen keine chemische Verbindung vorgelegen zu haben. Neuerdings hat E. PÉCHARD² Verbindungen der Titansäure und Zinnsäure mit oxalsauren Salzen dargestellt, indem er die konzentrierten wässerigen Lösungen von Oxalsäure und sauren Oxalaten mit frisch gefällter Titansäure, bezw. Zinnsäure absättigte. Aus der abgesättigten Lösung des Kaliumbioxalats erhielt er eine reiche Ausbeute monokliner, weißer, glänzender Krystalle, deren Analyse ihn zu der den Titansäureverbindungen entsprechenden Formel: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ führte. Aus diesem Salze stellte er durch Umsetzung mit Baryumchlorid ein entsprechendes Baryumsalz dar, dessen Analyse er jedoch nicht angiebt, und aus letzterem will er durch Zersetzung mit Schwefelsäure die in verfilzten Nadeln krystallisierende freie Oxalzinnsäure erhalten haben, die er jedoch ebenfalls nicht weiter untersuchte. Erneute Versuche, diese und andere Verbindungen der Zinnoxalsäure darzustellen, führten zu Ergebnissen, die wesentlich von denen PÉCHARD's abwichen.

Zinnoxalsaures Kalium.

Zur Darstellung der Präparate wurde ein frisch gefälltes Zinnsäurehydrat verwendet, das durch Fällen einer Lösung von Zinntetrachlorid mit Ammoniak in der Kälte erhalten war. Das ausgefällte Zinnsäurehydrat wurde nach Möglichkeit durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen. Ganz frei von Chlorammonium konnte es jedoch nicht erhalten werden, da es bei wiederholtem Dekantieren bis zur vollständigen Reinheit sich nicht mehr absetzte und eine Filtration oder das Kolieren des sehr schleimigen Niederschlages vollständig ausgeschlossen war. Zudem geht das frisch gefällte Zinnsäurehydrat bei zu langer Behandlung selbst beim Stehen unter Wasser, wie ja auch durch vielfältige andere Beobachtungen fest-

¹ *Lieb. Ann.* 89, 104.

² *Compt. rend.* 116, 1513.

gestellt ist, auferordentlich schnell in die nicht lösliche Modifikation über. Der geringe Gehalt an Chlorammonium war auferdem für die vorliegenden Versuche ganz indifferent, da die erhaltenen Salze aus ziemlich verdünnten Lösungen frei von den Beimengungen auskrystallisierten.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumbioxalat nahm in der Siedehitze eine sehr grofse Menge des frisch gefällten Zinnsäurehydrats auf. Beim Abkühlen schied diese Lösung grofse Mengen colloïdaler Zinnsäure ab, die beim Erhitzen stets wieder in Lösung ging. Die Lauge wurde deswegen vollständig abgekühlt und, solange durch weitere Ausscheidung von Zinnsäurehydrat eine Trübung entstand, durch Filtration geklärt. Die Analyse der ausgeschiedenen Masse, die beim Trocknen auf Thon eine glasartige Struktur annahm, zeigte, dafs fast reine Zinnsäure vorlag.

Aus der klaren Mutterlauge, die beim Stehen keine weitere Zinnsäure mehr absetzte, krystallisierte eine grofse Menge weifser, monokliner Krystalle aus, deren qualitative Untersuchung ergab, dafs sie sowohl Kalium wie Zinnsäure und Oxalsäure in grofsen Mengen enthielten. Die üblichen qualitativen Reaktionen der Zinnsäure waren in diesem Salze vollständig verdeckt.¹ Wurde in die salzsaure Lösung des Körpers Schwefelwasserstoff eingeleitet, so trat nur eine auferordentlich geringe Abscheidung von Zinnsulfid ein. Erst nachdem die Oxalsäure durch Oxydationsmittel entfernt war, konnte das Zinn scharf nachgewiesen werden. Die qualitative Untersuchung zeigte dahei schon, dafs zur Vernichtung der Oxalsäure Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nicht angewandt werden konnte, eine Beobachtung, die für die quantitative Untersuchung des Salzes von Bedeutung war, denn auch bei Anwendung von schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung wurde nur eine sehr geringe Ausscheidung von Zinnsulfid durch Schwefelwasserstoff beobachtet, offenbar, weil sich in der Lösung eine komplexe Zinnschwefelsäure gebildet hatte. Erst durch die Anwendung einer salzsauren Kaliumpermanganatlösung wurde eine, wie die spätere Untersuchung zeigte, quantitative Ausfällung des Zinnsulfids erreicht.

¹ Es ist bekannt, dafs Oxalsäure die Fällung des Sn^{IV} durch H_2S verhindert. Siehe FRESCHS, *Qual. Anal.*, S. 224 und *Quant. Anal.* 1, 637.

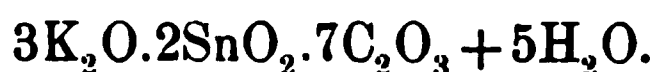
Zur quantitativen Untersuchung der Verbindung wurde nach den Beobachtungen in einer Portion die Oxalsäure durch Kaliumpermanganat titriert, in einer zweiten Probe die Oxalsäure durch einen Überschufs einer salzsauren Kaliumpermanganatlösung in der Hitze zerstört, der sich dabei ausscheidende Braunstein durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd reduziert und das Zinn durch stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid fällt wurde. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch das Aufkochen der Lösung ausgetrieben, der gut abgesetzte Niederschlag abfiltriert und nach dem Trocknen in einem gewogenen Porzellantiegel durch vorsichtiges Glühen und endlich durch Behandlung mit Salpetersäure in Zinndioxyd übergeführt. Zur Alkalimessung wurde in einer dritten Probe die Oxal- und Zinnsäure durch Behandlung mit Merkuronitratlösung und aufgeschlemmtem Quecksilberoxyd ausgefällt, und im Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff das Alkali als Chlorid zur Wägung gebracht.

Die Analysen ergaben Resultate, die, wie schon erwähnt, vollständig von denen PÉCHARD's abwichen. Es wurden Salze aus verschiedenen Darstellungen, wie mehrfach unkrystallisierte Produkte analysiert, die zu folgenden Ergebnissen¹ führten.

Angewandte Substanz	Gefunden	%
g	g	
0.9350	0.4184 K ₂ SO ₄	24.17 K ₂ O
0.6442	0.2865 „	24.01 „
0.7198	0.3193 „	23.96 „
0.3814	0.1714 „	24.27 „
0.5220	0.1332 SnO ₂	25.51 SnO ₂
0.6472	0.1683 „	26.00 „
0.8660	0.2234 „	25.79 „
0.4290	0.1838 C ₂ O ₃	42.85 C ₂ O ₃
0.4668	0.1999 „	42.83 „
0.4838	0.2070 „	42.80 „
0.3272	0.1403 „	42.89 „

¹ Die Analysenresultate seien hier wegen der Abweichungen von PÉCHARD's Resultaten ausführlicher angegeben.

Hieraus berechnet sich für das Salz die Molekularformel:



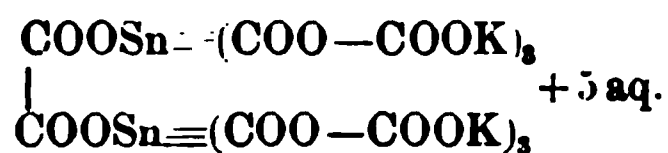
	Berechnet:	Erhalten:
3K ₂ O = 282	23.97 %	24.10 %
2SnO ₂ = 300	25.51 „	25.76 „
7C ₂ O ₃ = 504	42.86 „	42.84 „
5H ₂ O = 90	7.66 „	7.30 „
1176	100.00 %	100.00 %

Die Abweichung der erhaltenen Resultate von denen PÉCHARD's zeigt die folgende Tabelle:

Erhalten im Mittel	Berechnet für 3K ₂ O.2SnO ₂ .7C ₂ O ₃ + 5H ₂ O	Nach PÉCHARD berechnet für K ₂ O. SnO ₂ . 2C ₂ O ₃ + 7H ₂ O
K ₂ O = 24.10 %	23.97 %	18.28 % K ₂ O
SnO ₂ = 25.76 „	25.51 „	29.18 „ SnO ₂
C ₂ O ₃ = 42.84 „	42.86 „	28.01 „ C ₂ O ₃
H ₂ O = 7.30 „	7.65 „	24.51 „ H ₂ O

Ein Salz, das die von PÉCHARD's angegebene Zusammensetzung hat, konnte trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden.

Die Verbindung ist klar im Wasser löslich und läßt sich unzersetzt beliebig oft umkrystallisieren. Die Reaktionen der Zinnsäure sind, wie aus obigen Ausführungen schon hervorgeht, in dem Salze vollständig „verdeckt“. Ebenso bleiben aber auch die gewöhnlichen Reaktionen der Oxalsäure aus, und kann man daher die Verbindung unzweifelhaft als „komplex“ bezeichnen. Die Struktur des ziemlich kompliziert zusammengesetzten Salzes kommt zum Ausdruck in der Formel:



Die Versuche zur Darstellung des Natrium- und Ammonium-zinnoxalats

in der entsprechenden Weise wie beim Kaliumsalz verliefen merkwürdigerweise resultatlos. Beide Bioxalate nahmen in siedender Lösung allerdings eine große Menge von Zinnsäure auf, die sich zum Teil beim Erkalten, ebenso wie beim Kaliumsalz, wieder ausschied. Beim weiteren Eindunsten der Lösung jedoch sowohl in der

Wärme wie in der Kälte über Schwefelsäure oder im Vakuum trat stets weitere Zersetzung in die Ausgangsmaterialien ein, es schied sich Zinnsäure flockig ab und die sauren Alkalioxalate krystallisierten unverändert aus. Beim Ammoniumsalz hatte sich allerdings die Form verändert, es schied sich das Oxalat in sehr feinen, asbestartig verfilzten Nadeln ab, doch enthielten dieselben, wie die wiederholte quantitative Untersuchung zeigte, nur sehr geringe Spuren von Zinnsäure. Eine ähnliche Veränderung der äusseren Form saurer Oxalate ist schon früher bei den Oxalwolframaten¹ beobachtet worden; eine ausserordentlich geringe Beimengung von saurem Kaliumwolframat brachte das Kaliumbioxalat ebenfalls in asbestartigen Nadeln zur Ausscheidung. Ebenso wie in dem vorliegenden Fall nahm das Produkt die ursprüngliche Krystallform des Bioxalats an, sowie durch wiederholtes Umkrystallisieren die geringe Beimengung entfernt war.

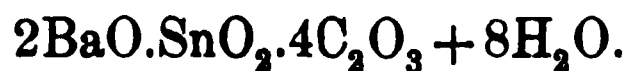
Baryumzinnoxalat.

Wurde eine Lösung des vorigen Salzes mit äquivalenten Mengen Baryumchlorid versetzt, so schieden sich alsbald grosse Mengen fast unlöslicher, weisser Nadeln ab. Die Mutterlauge gab beim Stehen im Exsiccator unter vollständiger Zersetzung Abscheidung von Zinnsäure und Auskrystallisation von Kaliumoxalat und Kaliumchlorid; Zur Analyse wurde das Baryum durch möglichst geringe Mengen Schwefelsäure gefällt und Zinnsäure im Filtrat nach Oxydation der Oxalsäure mit salzsaurer Kaliumpermanganatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sie führte zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Subst. g	Gefunden g	%
0.2813	0.1490 BaSO ₄	34.79 BaO
0.2826	0.1488 „	34.59 „
0.3096	0.1630 „	34.57 „
0.2826	0.0490 SnO ₂	17.33 SnO ₂
0.3096	0.0528 „	17.06 „
0.1276	0.0404 C ₂ O ₃	31.69 C ₂ O ₃
0.1802	0.0580 „	32.23 „
0.4988	0.1600 „	32.09 „
0.2206	0.0710 „	32.21 „

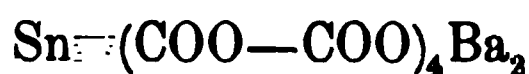
¹ ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 4, 361.
Z. anorg. Chem. XX.

Hieraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
2BaO = 306	34.46 %	34.65 %
SnO ₂ = 150	16.89 „	17.19 „
4C ₂ O ₃ = 288	32.42 „	32.05 „
8H ₂ O = 144	16.23 „	16.11 „
888	100.00 %	100.00 %

Es wurden drei verschiedene Darstellungen des Salzes mit demselben Ergebnis untersucht. Auch dieses Salz hat also eine wesentlich andere Zusammensetzung als PÉCHARD sie für sein Baryumsalz annimmt, und da auch hier eine offenbar komplexe Verbindung vorliegt, kann man ihre Struktur durch die Formel:



ausdrücken, während PÉCHARD's Formel ebenso wie für das Kaliumsalz zu der Struktur:



führen würde.

Es wurde versucht, durch Umsetzung des Kaliumzinnoxalats mit äquivalenten Mengen Calcium-, Strontium- und Nickelchlorid zu entsprechenden Verbindungen zu gelangen, doch verliefen diese Versuche resultatlos; es schied sich beim Stehen neben freier Zinnsäure das Metalloxalat ab.

Zinnoxalsäure.

Bei der Absättigung siedender Oxalsäurelösungen mit Zinnsäurehydrat wurden außerordentlich große Mengen des letzteren gelöst.¹ In der Kälte erstarrte die ganze Lösung zu einer gelatineartigen Masse, die beim Trocknen eine porzellanartige Färbung annahm. Das Produkt war in heißem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten unverändert aus. Die analytische Untersuchung ergab, daß ein Körper von wechselnder Zusammensetzung vorlag, und daß er in wesentlichem nur aus kolloidaler Zinnsäure unter Beimengung von Oxalsäure bestand. Thatsächlich ließ sich auch durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Wasser der Oxalsäuregehalt allmählich herabsetzen. Auf diesem Wege war also eine freie Zinnoxalsäure nicht zu erhalten.

¹ Derartige Lösungen werden von einigen Fabriken unter dem Namen: „Oxalsaures Zinn in Lösung“ als Beize für Färbereizwecke in den Handel gebracht.

Ebensowenig konnte dieselbe aber auch nach Angabe von RICHARD durch Versetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten werden. Vielmehr entstanden auch so beim Einengen über Schwefelsäure syrupöse Massen von kolloidaler Zinnsäure, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Es scheint demnach eine die Zinnoxalsäure nicht existenzfähig zu sein und die von PERHARD als solche angesprochenen, aus syrupöser Lösung krystallisierenden Substanzen sind wohl eine etwas mit Zinnsäure verunreinigte Oxalsäure, die sich aus syrupösen Lösungen oft in dieser Form ausscheidet.

IV.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen bestätigen die schon in den früheren Arbeiten beobachtete Abhängigkeit der Bildung komplexer Anionen von der relativen Affinität ihrer Bestandteile.

Es ist nunmehr für drei Reihen nahe mit einander verwandter Metalloxyde, bzw. Metallsäuren untersucht worden, wie sie unter ganz analogen Bedingungen auf Lösungen von Oxalsäure und Alkali-oxalaten einwirken, welche Verbindungen dabei entstehen und ob diese Verbindungen den „komplexen“ Körpern oder den Doppelzelen zugerechnet werden müssen. Diese drei Reihen umfassen:

1. die Trioxyde des Molybdäns, WOLFRAMS und URANS, die der ersten Gruppe des periodischen Systems angehören;

2. die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens, die gleich nicht einer Gruppe angehörig, doch chemisch aufs nächste verwandt sind;

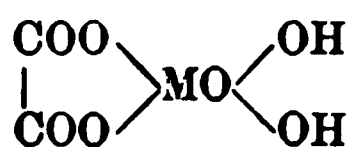
3. die Sesquioxyde des Arsens, Antimons und Wismuts, sämtlich Elemente der fünften Gruppe.

Ferner untersucht, aber bisher außerhalb des Zusammenhanges mit nahestehenden Verbindungen sind die Oxalsäureverbindungen der Vanadinsäure, sowie der Zinnsäure.¹

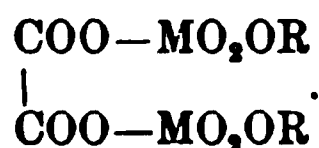
Von den Oxyden der ersten dieser Gruppen erwies sich die Molybdänsäure als die reaktionsfähigste. Von einer sehr beständigen „komplexen“ Oxalmolybdänsäure² der wahrscheinlichen Konstitution

¹ Die letzteren bilden mit den Oxalaten der Titansäure, deren Eigenschaften demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden, und denen des Thoriumdioxyds (BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* 73, 951) eine vierte Reihe, die dieselben Gesetzmäßigkeiten zu bestehen scheinen wie für die drei obigen.

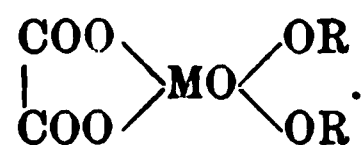
² *Z. anorg. Chem.* 4, 362.



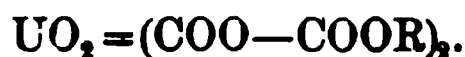
lassen sich neutrale und saure Salze darstellen. Eine zweite Reihe sehr beständiger Verbindungen zeigt die Zusammensetzung:



Schon viel weniger mannigfaltig sind die Oxalsäureverbindungen der Wolframsäure, einer wesentlich schwächeren Säure wie die vorige. Die freie Oxalwolframsäure läßt sich nicht isolieren; nur die Neutralsalze dieser hypothetischen komplexen Säure sind darstellbar. Sie zeigen die Zusammensetzung:



Das dritte Glied dieser Reihe, das Urantrioxyd, hat an und für sich nur noch sehr schwach elektronegative Eigenschaften; in den meisten Uranylverbindungen fällt ihm die Rolle des Kations zu. Mit Alkalioxalaten verbindet es sich noch zu komplexsauren Salzen, mit allerdings sehr wenig beständigem komplexen Ion, der Zusammensetzung:



Die freie Säure ist nicht existenzfähig; statt ihrer entsteht stets ein oxalsaures Uranyl $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$. Es nimmt die Mannigfaltigkeit der komplexen Verbindungen, die Beständigkeit des komplexen Ions innerhalb dieser Gruppe mit abnehmender Acidität der Metallsäure ab.

Genau dieselbe Erscheinung war, wie am Schlusse der zweiten Mitteilung gezeigt ist,¹ bei den Oxyden der zweiten obigen Reihe den Sesquioxiden des Aluminiums, Chroms und Eisens hervorgetreten, von denen das erste vier verschiedene beständige Reihen komplexer Alkalioxalate, das zweite nur drei, das dritte nur zwei zu bilden im stande war. Es sei hier betreffs der näheren Begründung auf die angezogene Stelle verwiesen.

Von den Oxyden der dritten Gruppe geht das Arsentrioxyd, das am stärksten saure, Verbindungen mit Oxalaten überhaupt nicht ein. Antimontrioxyd dagegen bildet eine gröfsere Anzahl verschiedener Verbindungen, die den komplexen Oxalaten des Aluminium-

¹ Z. anorg. Chem. 11, 220.

oxydes u. s. w. in der Zusammensetzung ganz entsprechen, deren komplexes Ion jedoch wesentlich zersetzlicher ist. Die Verbindungen $\text{Sb} \equiv (\text{COO} - \text{COOR})_3$ sind sicher als „komplexe“ Salze zu bezeichnen; die Verbindungen $\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ (\text{COO} - \text{COOR})_2 \end{smallmatrix}$ und $\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Sb} - \text{COO} - \text{COOR}$ sehr wahrscheinlich ebenfalls. Analoge Verbindungen des Wismutoxydes jedoch charakterisieren sich ganz eindeutig als Doppelsalze.

V. Die Beziehungen von Doppelsalzen und komplexsauren Salzen zu einander.

In Mischsalzen MS_1S_2 , die aus drei qualitativ verschiedenen, durch die gewählten Symbole ausgedrückten Bestandteilen bestehen, stellt M den am stärksten elektropositiven,¹ S_2 den am stärksten elektronegativen Komponenten dar. S_1 kann sowohl elektropositiv wie elektronegativer sein, in ersterem Falle jedoch stets schwächer als M im letzteren schwächer als S_2 .

Für die Dissoziation derartiger Verbindungen sind wie leicht ersichtlich, die folgenden drei Möglichkeiten² gegeben; sie seien zugleich durch einige Beispiele belegt, welche die nahen Beziehungen der verschiedenen Gruppen zu einander vor Augen führen.

1. Dissoziation in ein Kation $\overset{+}{M}$ und zwei Anionen \bar{S}_1 und \bar{S}_2 . Das Mischsalz ist ein Doppelsalz von einer Basis und zwei Säuren. Beispiele: Jodsaureschwefelsaure Salze,³ salpetersaureschwefelsaure, chromsaurearsensaure oder chromsaurephosphorsaure Salze⁴ u. a. m.

2. Dissoziation in zwei Kationen $\overset{+}{M}$ und $\overset{+}{S}_1$ und ein Anion \bar{S}_2 . Doppelsalz zweier Basen und einer Säure. Von der Unzahl der hierher gehörigen Doppelsalze seien die Alaune sowie viele Metallalkalidoppelhalogene hervorgehoben.

3. Dissoziation in ein Kation $\overset{+}{M}$ und ein komplexes Anion $\bar{S}_1\bar{S}_2$. Komplexsaures Salz. Innerhalb dieser Klasse muß noch eine Unterteilung stattfinden.

¹ Nach der elektro-chemischen Spannungsreihe.

² Die Dissoziationsvorgänge für komplexe Metallbasen sind bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

³ BLOMSTRAND, *Z. anorg. Chem.* 1, 21.

⁴ FRIEDHEIM, *Z. anorg. Chem.* 6, 273.

a) S_1 ist ein an und für sich schon elektronegativer Bestandteil. Beispiele: Kieselwolframsaure Salze,¹ Phosphorwolframate,² Phosphormolybdate.³ Von komplexen Verbindungen mit organischen Säuren gehören hierher u. a. die Salze des Brechweinsteintypus, der Borweinsäure. Von den in vorliegenden Mitteilungen behandelten Körpern sind anzuführen die Molybdän-, Wolfram- und Vanadinoxalate, sowie die Antimon- und Zinnnoxalate.

b) S_1 ist in einfachen Verbindungen ein schwach elektropositiver Bestandteil. Beispiel: Doppelcyanide der Zusammensetzung der Blutlaugensalze. Die metallhalogenwasserstoffsäuren Salze, wie Kaliumplatinchlorid etc. Die Chromsulfate RECOURA's. Folgende hier untersuchten Reihen gehören in diese Klasse: die Doppeloxalate des Aluminium-, Chrom- und Eisenoxyds, sowie des Uranyls.

Berücksichtigt man die hier angeführten Beispiele und die in dieser und den früheren Mitteilungen gemachten Erfahrungen, daß die Bildung und Beständigkeit komplexsaurer Verbindungen von den relativen Affinitätsverhältnissen ihrer Bestandteile abhängt, so wird man zu den folgenden Schlüssen kommen:

Sind in der Verbindung MS_1S_2 die beiden Bestandteile S_1 und S_2 elektronegativer von fast gleich großer Acidität, so daß die Affinitätsdifferenz dieser beiden Bestandteile sich Null nähert, so ist die Verbindung ein Doppelsalz zweier Säuren und einer Basis.

Ist von den beiden Bestandteilen S_1 schwach elektropositiv und S_2 stark elektronegativer, und zwar derart, daß die Affinitätsdifferenz zwischen S_1 und S_2 so groß oder größer ist wie zwischen M und S_1 , so liegt ein Doppelsalz zweier Basen und einer Säure vor.

Ist endlich — immer unter der Voraussetzung, daß M der stärkste elektropositive, S_2 der stärkste elektronegative und S_1 der zwischen beiden stehende Bestandteil ist — die Affinitätsdifferenz zwischen S_1 und S_2 sehr klein im Verhältnis zu der zwischen M und S_2 , so ist die Verbindung als ein komplexsaurer Salz anzusprechen.

Wesentlich präziser lassen sich diese Verhältnisse durch folgenden Quotienten ausdrücken, der keineswegs vorläufig irgend welchen Anspruch auf mathematische Genauigkeit machen will, sondern nur eine einfache Darstellung der Erfahrungsthatfachen

¹ MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [4] 3, 5.

² SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1872, 80.

³ DEBRAY, *Ann. Chim. Phys.* 108, und andere.

bezweckt. Bezeichnet man die Affinitätsgrößen¹ der Bestandteile von MS_1S_2 mit m s_1 und s_2 , so wird der Quotient

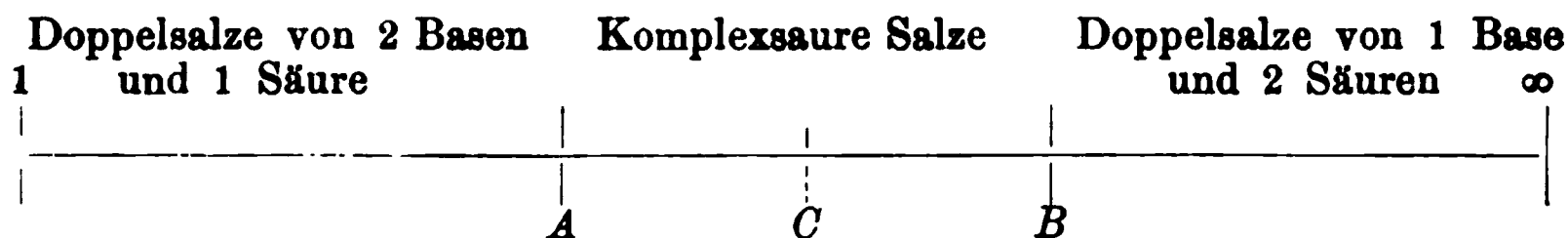
$$\frac{m-s_2}{s_1-s_2}$$

1) für den Fall, daß s_1 fast ebenso groß wird wie s_2 , d. h. nach obiger Ausführung, daß ein Doppelsalz von einer Basis und zwei Säuren vorliegt sich der Unendlichkeit nähern. Für den Grenzfall $s_1=s_2$, der also einem einfachen Salze einer Basis und einer Säure entspräche, wird er gleich unendlich; doch hat er hierfür keine Gültigkeit mehr.

2) Für den Fall, daß s_1 sich m nähert, daß also ein Doppelsalz einer Säure und zweier Basen vorliegt, nähert sich der Quotient der Zahl Eins. Der Grenzfall $s_1=m$, wobei der Quotient gleich Eins wird, entspräche auch hier einem einfachen Salze und kann durch denselben nicht mehr ausgedrückt werden.

3) Für den Fall, daß s_1 viel kleiner als m , dagegen noch wesentlich größer als s_2 , daß also ein komplekssaures Salz vorhanden ist, wird der Quotient Zahlen mittlerer Größe entsprechen.

Stellt man diese Verhältnisse graphisch dar, so werden auf der Geraden² 1 bis ∞



die Werte zwischen 1 und A den Doppelsalzen von zwei Basen und einer Säure, zwischen A und B den komplekssauren Salzen,³ zwischen

¹ Mit der Affinitätsgröße ist hier der allerdings noch wenig fest umschriebene, aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen zu einander abgeleitete „Verwandschaftsbegriff“ gemeint. Er steht zu den in den letzten Jahren teilweise gemessenen Größen, wie Zersetzungsspannung, Ionisationstendenz etc. in naher Beziehung, wird aber durch keine derselben vollständig ausgedrückt.

² In Wirklichkeit wird wohl die graphische Darstellung des Quotienten einer Kurve entsprechen; doch läßt sich deren Verlauf, da für m s_1 und s_2 bisher noch nicht einmal relative Werte einsetzen lassen, noch nicht bestimmen.

³ Die Unterteilung der Strecke AB durch C entspricht den zwei verschiedenen oben angeführten Klassen kompleksaurer Salze. Die Verbindungen der obigen Klasse 3a liegen auf CB , die der Klasse 3b auf AC .

B und ∞ den Doppelsalzen von einer Base und zwei Säuren entsprechen.

Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Betrachtungen insofern noch in der Luft schweben, als es bisher noch in keinem Falle möglich ist, für m , s_1 oder s_2 absolute oder auch nur relative Zahlenwerte einzusetzen, da die Affinitätskonstanten der in Betracht kommenden Körper auch noch nicht annähernd bestimmt sind. Sollte dies erst gelungen sein, so werden vor allem der Werte die Punkte A und B von Interesse sein. Es soll ferner hier auch nicht behauptet werden, daß die behandelten Erscheinungen ganz allein von den Affinitätsgrößen beeinflusst werden. Unzweifelhaft werden noch andere Eigenschaften der Komponenten wie Flüchtigkeit, Polymerisation etc. für das Entstehen oder Nichtentstehen der Verbindungen von Wichtigkeit sein; aber ebenso wahrscheinlich stehen auch solche Eigenschaften wiederum in Beziehung zur Affinität.

Immerhin lassen sich aus diesen Anschauungen schon jetzt eine Reihe von Folgerungen ableiten, die den beobachteten That-sachen gut entsprechen, wie an einigen Beispielen gezeigt werden möge.

Nicht die absoluten Affinitätsgrößen, sondern die relativen Affinitätsdifferenzen der Bestandteile eines Mischsalzes sind sowohl dafür, daß ein komplexes Salz sich bildet, wie für die Beständigkeit des Komplexes von Bedeutung. Von den Doppelhalogenverbindungen der Metalle z. B. enthalten die Bromide meistens viel beständigere komplexe Anionen, als die Chloride, und die Jodide wiederum viel beständigere, als die Bromide, obgleich Cl, wie die Zersetzungsspannung, Ionisierungstendenz etc. zeigt, wesentlich stärker elektronegativer ist als die anderen Halogene. K_2HgJ_4 ist z. B. als komplexe Verbindung wesentlich beständiger, als K_2HgCl_4 , da offenbar der obige Quotient für erstere Verbindung bei Einsetzung der Affinitätswerte höhere Zahlenwerte, die innerhalb der Strecke AC' liegen, geben wird, als für letzteres Salz.

Von besonderem Interesse sind diejenigen Fälle, bei denen bereits Beobachtungen vorliegen, daß qualitativ gleich oder ähnlich zusammengesetzte Mischsalze bald als Doppelsalze, bald als komplexe Salze sich erweisen. In obiger graphischer Darstellung würden derartige Verbindungen in der Nähe der Punkte A oder B liegen. Solche Beobachtungen sind vor allem an den Verbindungen des Chromoxyds gemacht worden. RECOURA hat unter anderem gefunden,

daß Chromsulfat und Chromalaune durch Erhitzen bald in festen Zustand, bald in Lösung oder bei Behandlung mit konz. Säure in komplexe Verbindungen übergehen. Dieser Übergang ist, wie auch WITNEY¹ bewiesen hat, auf Änderungen der Hydratisation des Chromoxyds zurückzuführen, die man nach älteren Anschauungen als eine Abspaltung von Hydroxylgruppen, nach der WERNER'schen Theorie als Austritt von Wassermolekülen aus der ersten Sphäre bezeichnen mag. Jedenfalls ist damit, wie in vielen anderen Fällen, eine starke Abschwächung der Basizität des Chromoxyds verbunden und dadurch wird der obige Quotient, da im Nenner s_1 kleiner wird, wesentlich größer, d. h. er erhält einen Wert, der zwischen die Punkte A und C fällt.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei dem umgekehrten Falle, dem Übergang einer komplexen Verbindung in ein Doppelsalz, und hierdurch finden einige merkwürdige Thatsachen erst ihre richtige Erklärung. Früher war allgemein die Ansicht verbreitet, die jetzt noch von einigen Forschern vertreten wird, daß zu allen komplexsauren Salzreihen die freien, komplexen Säuren darstellbar und beständig sein müssen. Die Erfahrung hat nun aber gelehrt, daß in vielen Fällen „freie Säuren“ zu komplexsauren Salzen nicht existenzfähig sind. Von den in vorliegenden Mitteilungen behandelten Salzreihen, auf die diese Erfahrung zutrifft, seien die Chrom-, Eisen-, Aluminium-, sowie die Antimonoxalate angeführt. Es sind dies sämtlich Mischsalze, in denen S_1 ein an und für sich meist schwach elektropositives Ionen bildender Bestandteil ist, die also als komplexe Salze auf der Strecke $A C$ nahe an A liegen werden. Da nun die Affinität von $\overset{+}{H}$, wie die Zersetzungsspannung zeigt,² jedenfalls wesentlich niedriger ist, wie die der stark elektropositiven Kationen, z. B. der Alkalien, Erdalkalien, so wird der Wert des Quotienten $\frac{m-s_2}{s_1-s_2}$ bei Ersatz von Alkalien durch Wasserstoff wesentlich niedriger und nähert sich dabei 1, d. h. es wird kein komplexes Anion mehr vorliegen und die komplexe Säure ist nicht existenzfähig. Thatsächlich zeigte sich auch, um nur einige Beispiele anzuführen, daß bei Versuchen, die den Alkalisalzen $Al \equiv (COO - COOR)_3$ entsprechende „freie Säure“ darzustellen, Oxalsäure sich abspaltete und ein normal dissoziierendes Salz, $Al_2(C_2O_4)_3$, sich bildete. Ganz ebenso entsteht

¹ Zeitschr. phys. Chem. 20, 40.

² Vergl. NERNST, Allgemeine Chemie (2. Aufl.), S. 671.

aus $\text{Sb} \equiv (\text{COO} - \text{COOR})_3$, der Natur des Antimons entsprechend, ein basisches Salz, $\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{smallmatrix}$.

Geht man in dieser Schlussfolgerung weiter, so läßt sich von vornherein sagen, daß in vielen komplexsauren Salzreihen derartiger „schwacher, komplexer Säuren“, ebensowenig wie die freien Säuren, die Salze mit schwach elektropositiven Kationen existenzfähig sein werden und daß bei den Versuchen, diese zu erhalten, eine Dissoziation innerhalb des komplexen Anions und mithin Zersetzung desselben statthaben wird. Wann für ein Mischsalz dies stattfinden wird, das hängt von der Größe der Differenz $s_1 - s_2$ ab. Je größer diese Differenz, um so kleiner ist der Zahlenwert des Quotienten und um so eher wird beim Ersatz vom m durch kleinere Werte der Punkt A der graphischen Darstellung nach 1 zu überschritten werden. Diese Folgerungen sind praktisch durch einige Versuchsreihen geprüft worden, die den Inhalt der nächsten Mitteilung bilden sollen.

Von den vielen Fragen, die aus diesen, allerdings noch sehr hypothetischen Anschauungen erwachsen und deren experimentelle Prüfung erst das Fundament für weitere Schlüsse liefern können, seien nur angeführt: die Bestimmung der Acidität komplexer Säuren und deren Abhängigkeit von der ihrer Komponenten, ferner der Art der Dissoziationsvorgänge komplexsaurer Salze. Auf die Wichtigkeit der ersteren Frage ist schon im Anfang dieser Mitteilung hingewiesen; für letztere scheinen ähnliche Gesetzmäßigkeiten zu bestehen, natürlich mutatis mutandis, wie sie von OSTWALD, TREVOR, NOYES, SMITH und CALAME¹ für die Dissoziationsvorgänge mehrbasischer, organischer Säuren gefunden werden. Auch dieser Punkt wird später zu behandeln sein.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 380; 9, 553; 10, 342; 11, 495; 25, 241; 27, 401.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N., 2. März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1899.

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

Von

HERMANN S. SCHULTZE.

Mit 1 Figur im Text.

Da eine glatte Elektrolyse von Zinksalzlösungen zur Gewinnung des ganz reinen Zinks in kompakter Form vielfach Schwierigkeiten bereitet, schlug RICH. LORENZ¹ vor einigen Jahren vor, das geschmolzene Chlorzink zur Elektrolyse und zur Abscheidung des reinen Zinks zu verwenden und arbeitete daraufhin ein Verfahren aus, Zink und Blei gemeinsam aus ihren Erzen zu gewinnen. Da dies Verfahren ein erhebliches Interesse beansprucht und auch eine gewisse technische Wichtigkeit besitzt, so seien im folgenden einige Beobachtungen mitgeteilt, welche geeignet sind, die höchst eigentümlichen Erscheinungen bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks aufzuklären. Diese Erscheinungen bestehen wesentlich in folgendem: Das geschmolzene Chlorzink verhält sich bei der Elektrolyse nicht wie der Körper ZnCl_2 . An den beiden Kohlelektroden, die am besten in die beiden Schenkel eines \vee -Rohres eintauchen, tritt vielmehr bei Stromschluß eine lebhafte Gasentwicklung auf. Das Gas an der Anode besteht ausschließlich aus Chlor, während an der Kathode Wasserstoff entweicht. Allmählich tritt dann an die Stelle des Wasserstoffes das Zink, welches in kleinen geschmolzenen Tröpfchen sich abscheidet, die an den Wandungen des Rohres hinunterrollen und an dessen tiefster Stelle einen Regulus bilden. Während die Wasserstoffentwicklung nur eine wenig bedeutende Verringerung der Stromausbeute im Gefolge hat, geht eine andere Erscheinung damit Hand in Hand, die weit unangenehmer ist. Der vorher wasserklare Elektrolyt wird nämlich nach wenigen Minuten ganz dunkel und schließlich völlig undurchsichtig; er zeigt dann eine blaugraue Farbe. Dieses Stadium dauert Stunden lang

¹ Z. anorg. Chem. 10, 78.

an, bis schliesslich die blaugraue Trübung anfängt, sich abzusetzen und der Elektrolyt wieder klar wird. Die Kohlenkathode zeigt meist einen verästelten, dicken Auswuchs von grauem Ansehen, der Zinkregulus ist nicht zu sehen, da er ganz mit der ausgeschiedenen Substanz bedeckt ist. Gießt man jetzt vorsichtig den Elektrolyten um, so daß die Verunreinigung zurückbleibt, so kann nun erst die glatte Elektrolyse beginnen, welche so verläuft, wie man es von dem reinen Körper ZnCl_2 sofort erwarten sollte. Im Anfang dagegen beobachtet man also zwei auffallende Erscheinungen; die Wasserstoffentwicklung und die Abscheidung einer blaugrauen Substanz.

LORENZ erklärte das erstere durch einen Wassergehalt des geschmolzenen Chlorzinks; nach ihm läßt sich Chlorzink durch Einsmelzen und Erhitzen, selbst auf 500° , nicht vollständig entwässern, sondern hält hartnäckig noch Wasseranteile zurück, die erst mit Hilfe der Elektrolyse entfernt werden können. Die zweite Erscheinung erwähnt er in seiner Abhandlung nicht; sie hatte für ihn jedenfalls deswegen nichts Auffallendes, weil er es immer mit unreinem Chlorzink, wie es durch Auslaugen der gerösteten Erze erhalten wird, bei seinen Untersuchungen zu thun hatte und es dann nur natürlich war, daß der elektrische Strom zunächst diese Verunreinigungen abschied, die etwa aus Eisen oder Mangan bestehen konnten. Auffallend wird diese Erscheinung erst für CZEPINSKI,¹ der die Polarisation des geschmolzenen Chlorzinks im hiesigen Laboratorium untersuchte. Er elektrolysierte das reinste Chlorzink des Handels, um es zu entwässern und beobachtete dabei die oben beschriebenen Vorgänge, die er sich dadurch erklärt, daß die Kohlenelektroden zerstäuben und den Elektrolyt mit „Kohlenschmutz“ erfüllen. Nach zweistündiger Elektrolyse hört die Wasserstoffentwicklung auf und gleichzeitig wird der Elektrolyt wieder klar, indem sich der „Kohlenschmutz“ zu Boden setzt. „Bemerkenswert ist es, daß, solange der Wasserstoff entweicht, der Elektrolyt getrübt bleibt.“ CZEPINSKI hat also bereits den zeitlichen Zusammenhang beider Erscheinungen erkannt, ohne indes ihre Abhängigkeit von einander erklären zu können. Im Gegenteil, die Erscheinung war rätselhafter wie vorher.

Bei meinen Versuchen über das Leitvermögen des entwässerten und gereinigten Chlorzinks (siehe die folgende Abhandlung)

¹ *Z. anorg. Chem.* 19, 208.

konnte ich diese Beobachtungen bestätigen. Auch bei der Elektrolyse des reinsten Chlorzinks des Handels, wie es MERCK in Darmstadt unter seinen garantiert reinen Reagentien liefert, treten dieselben Schwierigkeiten auf. Nach vierstündiger Elektrolyse hatte sich der vermeintliche Kohlenschmutz noch nicht abgesetzt; der Elektrolyt schien im Gegenteil noch immer dunkler zu werden. Da die positive Elektrode, an der sich das Chlor abschied, durch die Elektrolyse stark angegriffen und zugespitzt wurde, so konnte man annehmen, daß sie an der Verunreinigung die Hauptschuld trage. Um dies zu vermeiden, sollte die folgende Anordnung getroffen werden, wie sie in ähnlicher Weise LYRÉ in einem englischen Patent¹ beschreibt. Der Entwässerungsprozess sollte mit einer Zinkanode ausgeführt werden, d. h. die Kohlananode, die den Strom zuführte, sollte in einen Zinkregulus tauchen, der sich an der tiefsten Stelle des V-Rohres befand. Solange sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt, geht durch „umgekehrte Elektrolyse“ Zink in Lösung, wodurch das Chlor unschädlich gemacht und dadurch die starke Zerstäubung der Kohlananode verhindert wird.

Als ich nun in den geschmolzenen, ganz klaren Elektrolyt, in den noch keine Elektroden eintauchten, ein Stückchen reinstes Zink einführte, beobachtete ich zu meiner größten Überraschung folgende Erscheinung. Das Zink überzog sich mit einer weißen Kruste, die sich beim Zusammenschmelzen und leichter Bewegung vom Regulus ablöste, der sich sogleich mit einer neuen, haubenähnlichen Kruste bedeckte. Gleichzeitig trat lebhafte Gasentwicklung ein. Die aufsteigenden Gasblasen, die sich als Wasserstoff erwiesen, lösten die den Regulus bedeckenden Krusten ab, die bald eine braune und schließlich eine graublaue Farbe annahmen. Allmählich trübte sich der ganze Elektrolyt und nach einer halben Stunde hatte er genau das Aussehen erhalten, wie wenn er zum Zwecke des Entwässerns elektrolysiert worden wäre. Nach einigen Stunden lebhaften Erhitzens hörte die Wasserstoffentwicklung auf, der Niederschlag setzte sich ab und der klare Elektrolyt zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der durch Elektrolyse gereinigte.

Hieraus konnte man zunächst den wichtigen Schluss ziehen, daß die Kohlen an der Verunreinigung des Elektrolyten nicht die Schuld tragen. Andererseits war aber der große Vorteil gewonnen, daß eine Erscheinung, die äußerst kompliziert verlaufen konnte, und da-

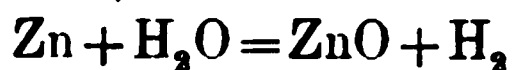
¹ *Zeitschr. Elektrochem.* (1898) 4, 148.

her wenig Aussicht bot, mit Erfolg untersucht zu werden, nunmehr auf so einfache Bedingungen zurückgeführt war, daß eine Aufklärung sehr gut möglich schien.

Der Niederschlag von blaugrauer Farbe wurde dadurch isoliert, daß das Chlorzink mit dem Zink solange erhitzt wurde, bis er sich abgesetzt hatte. Die Temperatur betrug bei dieser Operation etwa 600°, die Zeitdauer 4—6 Stunden. Nachdem das Rohr abgekühlt war, wurde es zerschlagen und der Niederschlag mechanisch so gut wie möglich von dem festen Chlorzink getrennt. Dann wurde das noch anhaftende Chlorzink mit H₂O und ganz verdünnter HCl gewaschen und der Niederschlag auf einem Thonteller getrocknet. Er bestand aus kompakteren Stückchen und feinem Staub. Letzterer sieht dem Zinkstaub zum Verwechseln ähnlich, nur ist seine Farbe blauer. Die Substanz löst sich in NO₃H leicht, in HCl schwerer und erst beim Erwärmen, wobei eine geringe, aber deutliche Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Die qualitative Analyse dieser Lösung ergab nur Zink. Der Niederschlag selbst enthält aber noch geringe Mengen Kieselsäure aus dem Glase.

Man konnte über den Verlauf der Reaktion verschiedene Ansichten haben. Zunächst wäre es möglich, daß Zink und Wasserstoff sich bei der hohen Temperatur zu einem Zinkwasserstoff verbanden, dessen Existenz vielfach in dem Zinkschwamm bei der wässerigen Elektrolyse angenommen wird. Hiergegen sprach aber eine andere wichtige Beobachtung. Die Erscheinung der Trübung, sei sie hervorgerufen durch Elektrolyse oder durch Behandeln mit Zink, tritt nicht immer ein. Es verhalten sich z. B. Chlorzinksorten verschiedener Herkunft in dieser Beziehung verschieden. Das reine Chlorzink von MERCK zeigte sie immer; ein Chlorzink von GOLDSCHMIDT in Essen, ebenfalls als garantiert rein bezogen, zeigte sie jedoch nicht. Da jedoch die Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse und beim Behandeln mit Zink bei beiden Chlorzinkproben in gleicher Weise auftrat, so konnte die Trübung nicht aus Zinkwasserstoff bestehen.

Da die qualitative Untersuchung der Substanz ergeben hatte, daß kein anderes Metall wie Zink vorhanden war, so war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Substanz im wesentlichen Zinkoxyd, ZnO, ist, entstanden durch die Einwirkung des Wassers im geschmolzenen Chlorzink,

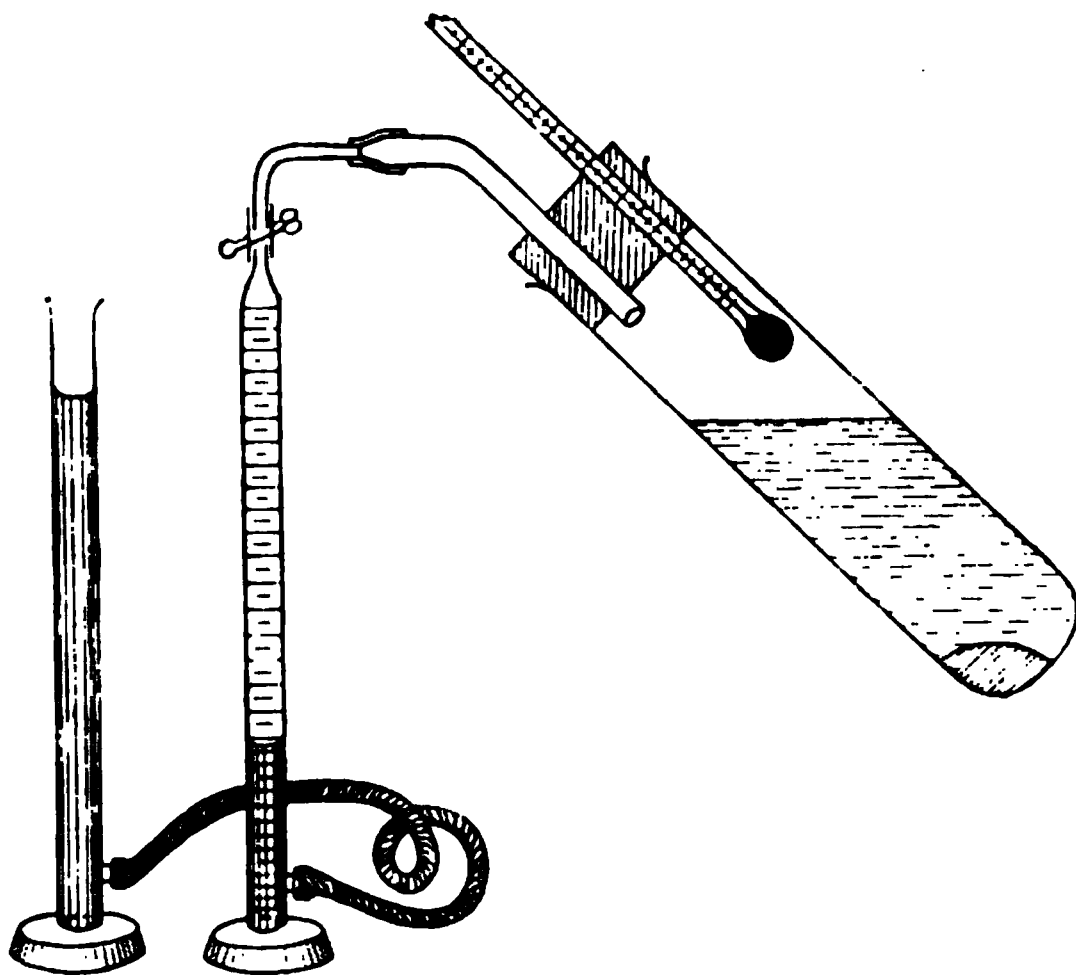


der vielleicht eine niedrige Oxydationsstufe des Zinks oder feinver-

teiler Zinkstaub beigemischt sein könnte. BERZELIUS¹ sah die, das Zink bei gewöhnlicher Temperatur überziehende graue Haut bereits als ein Suboxyd des Zinks an. Eventuell konnte natürlich auch ein Hydroxyd entstehen.

Der Niederschlag wurde nun im lufttrockenen Zustande quantitativ analysiert.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Lösung der abgewogenen Substanz in verdünnter Salzsäure durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter filtrierte, um das unlösliche von der angewandten Menge in Abzug bringen zu können. Das Zink wurde als Karbonat ausgefällt und als Oxyd gewogen. Die Substanz enthielt 75.3% Zink, was einem Gemenge aus Zinkoxyd und Zinkhydroxyd entsprechen würde; denn Zinkoxyd enthält 80.25% Zinkhydroxyd, 65.7% Zink. Die Annahme von reinem Zinkoxydul scheint ausgeschlossen, da dies 89.0% Zink hätte ergeben müssen. Da die Substanz von dem anhaftenden Chlorzink aber in der Weise getrennt war und nicht anders getrennt werden konnte, als durch Waschen mit Wasser, wodurch sich leicht sekundär Hydroxyd bilden konnte, so war es nicht möglich, über die Zusammensetzung der im geschmolzenen Elektrolyten enthaltenen Substanz



auf diese Weise Sicheres zu erfahren und es wurde daher eine indirekte Methode angewandt, welche eine Isolierung der Substanz unnötig machte (siehe die Figur).

¹ DAMMER, *Anorg. Chem.* 2, [2] 459.

In einem Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase, von 2 cm innerem Durchmesser, wurde soviel Chlorzink von MERCK eingeschmolzen, daß es bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war. Nachdem dieses wieder erstarrt war, wurde eine abgewogene Menge reinstes Zink darauf gegeben und das Reagenzrohr mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung war ein Thermometer gesteckt, welches die Temperatur des freigebliebenen Luftraumes anzeigte, durch die andere Bohrung führte ein gebogenes Glasröhrchen, das mit einer Gasbürette in Verbindung stand. Das Reagenzrohr war in einem Winkel von 45° zur Tischebene geneigt und konnte von unten mit einem kräftigen Teclu-Brenner erhitzt werden. Vor dem Versuch wurde das Thermometer abgelesen und die Bürette auf die Nullmarke eingestellt. Dann wurde das Chlorzink geschmolzen, und zwar von oben nach unten, da sonst die starke Ausdehnung beim Erhitzen das Rohr sprengt. Bei gesteigerter Temperatur schmilzt dann auch das Zink unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zu einem Regulus zusammen, der in dem geschmolzenen Chlorzink untersinkt. Nach 10 Minuten war die Bürette schon fast mit Wasserstoff gefüllt. Die Flamme wurde nun entfernt, und das Chlorzink erstarrte wieder. In dem Moment, wo das Thermometer im oberen Luftraum wieder die Anfangstemperatur zeigte, wurde das Gasvolumen in der Bürette abgelesen. Das Rohr wurde zertrümmert, der Zinkregulus herausgenommen und gewogen. Es wurde z. B. beobachtet:

65.9 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm = 0.0059 g,

eine gleichzeitige Zinkabnahme von 0.1906 g. Auf $\frac{1906}{65} = 29.3$ Atome Zink kommen also 59 Atome Wasserstoff oder auf 1 Atom Zink 2 Atome Wasserstoff. Hieraus geht hervor, daß im Anfang der Einwirkung sich jedenfalls Zinkoxyd gebildet hat und kein Zinkoxydul. Ich erwähnte aber vorhin schon, daß die Erscheinung bei längerer Einwirkung sich äußerlich wesentlich ändert, daß die anfangs weiße Kruste braun und schließlich graublau wird und dann der ganze Elektrolyt sich trübt.

Um eine längere Einwirkung von Zink auf geschmolzenes Chlorzink in ähnlicher Weise quantitativ zu verfolgen, mußten daher größere Mengen Wasserstoff gemessen werden. Dies geschah durch Überleiten des Wasserstoffes über glühendes Kupferoxyd und Aufsammlen des gebildeten Wassers in einem Chlorcalciumrohr. Die Anordnung war dabei folgende: Ein ebensolches, schwer schmelz-

bares Reagenzrohr, wie in vorigem Versuch, das geneigt zur Tisch-ebene befestigt wurde, war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung konnte ein trockener Kohlensäurestrom eingeleitet werden, um den Wasserstoff zu verdrängen, der aus der anderen Öffnung zunächst durch ein Chlorcalciumrohr geleitet wurde, um das aus dem geschmolzenen Chlorzink entweichende Wasser zurückzuhalten. Von dem Chlorcalciumrohr wurde der Wasserstoff in ein Rohr mit CuO geleitet, das in einem kurzen Verbrennungsrohr erhitzt wurde; das gebildete Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. In das Reagenzrohr wurde wieder eine gewogene Menge Zink eingeführt, deren Verlust nach Beendigung des Versuches bestimmt wurde. Die Versuche dauerten 2—3 Stunden; mit der Dauer und dem Grade des Erhitzens variieren die Resultate. Wenn man die Menge Zink, die für 2 Atome Wasserstoff in Lösung gehen sollte, mit 100 bezeichnet, so wurde gefunden:

I.	II.	III.
113.2 %	106.7 %	103.9 %.

Wir ersehen daraus die wichtige Thatsache, daß, während im Anfang der Reaktion wirklich 100% Zink in Lösung gehen, sich also reines Zinkoxyd bildet, die Menge des in Lösung gegangenen Zinks allmählich immer größer wird; gleichzeitig geht die Farbe des Niederschlages von weiß durch braun in graublau über, und wir dürfen daher behaupten, daß diese Färbung des Zinkoxyds durch Aufnahme von Zink bedingt wird, ohne natürlich darüber Rechenschaft ablegen zu können, worin dieser Vorgang besteht. In Übereinstimmung hiermit steht aber die vorhin schon erwähnte Beobachtung, daß sich das so gefärbte Zinkoxyd unter schwacher Wasserstoffentwicklung in Säuren löst.

Bei der Elektrolyse des wasserhaltigen Chlorzinks wird somit alles im Anfang abgeschiedene Zink dazu benutzt, das vorhandene Wasser zu zersetzen, unter Bildung von Zinkoxyd, dem Zink beigemischt ist. Die Ansätze an der Kohle und die ganze Erscheinung ist damit erklärt und es ist selbstverständlich, daß, wenn die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat und der Elektrolyt entwässert ist, keine Veranlassung mehr zur Bildung weiteren „Schmutzes“ besteht.

Da nach der Ansicht von R. LORENZ die Entwässerung von Chlorzink nur durch Elektrolyse — oder, was, wie wir jetzt wissen, dasselbe bedeutet, durch Zink — erfolgen kann, so scheint es also ausgeschlossen,

die Bildung des verunreinigenden Oxyds zu vermeiden. Um so wunderbarer muß uns also jetzt die oben erwähnte Thatsache erscheinen, daß es Chlorzink giebt, welches sich trotz lebhafter Wasserstoffentwicklung an der Kathode glatt, d. h. ohne Zinkoxydbildung elektrolysieren läßt.

Auch dieser Punkt hat sich in überraschend einfacher Weise aufgeklärt. Auf Grund der Bereitungsweise von Chlorzink konnte eine Wasserstoffentwicklung an der Kathode außer von einem Wassergehalt nur von einem Salzsäuregehalt bedingt sein. Es lag daher die Vermutung nahe, daß in dem Chlorzink, das sich glatt elektrolysieren liefs (GOLDSCHMIDT), ein Chlorzink vorlag, welches an Stelle des Wassers Salzsäure enthielt. Durch einen Versuch konnte diese Ansicht sofort bestätigt werden. Chlorzink, welches sich ursprünglich schlecht elektrolysiert (z. B. das von MERCK), wurde nicht sofort eingeschmolzen, sondern zunächst in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit reiner, konzentrierter Salzsäure versetzt. Die so bereitete Lösung wurde nun über freier Flamme in einem großen Porzellantiegel eingekocht, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe. Schliesslich wird dann die Masse so trocken, daß sie sich nicht mehr rühren läßt und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter fortwährender, lebhafter Entweichung von HCl-Dämpfen. Gießt man das so geschmolzene Chlorzink in ein Glasrohr und elektrolysiert es in der oben angegebenen Weise, wobei man dafür sorgt, daß die Kohlen vorher gut ausgeglüht und noch heiß in den Elektrolyten eingetaucht werden, so zeigt sich sofort das erwartete Resultat. Die Elektrolyse beginnt mit lebhafter Wasserstoff- und Chlorentwicklung genau wie vorher, aber es findet keine Spur einer Trübung statt; sofort mit der Wasserstoffentwicklung beginnt auch schon die Zinkabscheidung, die glänzenden, geschmolzenen Zinkkügelchen rollen an die tiefste Stelle des Glases und vereinigen sich hier zu einem prachtvollen, quecksilberähnlichen Regulus. Kurzum die Elektrolyse erfolgt genau so, wie bei dem elektrolytisch entwässerten Chlorzink, nur daß anfänglich neben der Zinkabscheidung eine, allmählich völlig verschwindende, Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Wenn man umgekehrt Chlorzink, das sich ursprünglich glatt elektrolysieren liefs (z. B. das GOLDSCHMIDT'sche), mit wenig Wasser löst, ohne Zusatz von Salzsäure und diese Lösung im Porzellantiegel einkocht, so macht sich schon gleich ein bemerkenswerter

Unterschied geltend. Die Lösung geht nämlich ganz allmählich von dem wässerig-flüssigen, in den geschmolzenen Zustand über, ohne ein festes Stadium durchzumachen. Dieses Chlorzink verhält sich nun genau wie „schlecht elektrolysierbares“, trübt sich und scheidet gewaltige Mengen von Zinkoxyd ab.

Die Erklärung dieser Erscheinungen liegt darin, daß das geschmolzene Chlorzink je nach der Darstellung erhebliche Mengen Wasser oder Salzsäure oder auch beide zugleich in wechselnden Mengen zurückhält. Für die Elektrolyse schädlich wirkt aber nur das Wasser. Wird daher dafür gesorgt, daß beim Einkochen der Chlorzinklösung zur Trockne, kurz ehe dieser Punkt erreicht wird, Salzsäure im großen Überschufs zugegen ist, so wird alles hydratisch gebundene Wasser durch Salzsäure ersetzt und ersteres vollständig ausgetrieben werden. Ein solches Chlorzink wird pulvertrocken, ehe es anfängt zu schmelzen und läßt sich gut elektrolysieren. Ist dagegen nicht hinreichend Salzsäure zugegen, um alles Wasser zu ersetzen, so wird von diesem mehr oder minder zurückgehalten werden. Ein solches Chlorzink wird nicht ganz trocken, ehe es schmilzt und läßt sich schlecht elektrolysieren. An dieser Stelle, seien auch die Beobachtungen von TH. W. RICHARDS¹ erwähnt, der für die Bestimmung des Atomgewichtes von Zink aus Zinkbromid dieses Salz zur Entwässerung in einem Strome von trockenem Bromwasserstoff schmolz, sowie die Darstellung von krystallisiertem reinen ZnCl_2 durch R. DIETZ.²

Wie schon hervorgehoben, läßt sich nach den obigen Vorschriften wohl vorbereitetes Chlorzink vollkommen glatt und ohne jede Störung elektrolysieren. Das abgeschiedene Zink besitzt in demselben eine überaus blanke und spiegelnde Oberfläche, jedoch zeigte sich bei so bereitetem und durch Elektrolyse völlig gereinigtem Chlorzink vielfach die Erscheinung, daß die bei höherer Temperatur vollkommen klare und durchsichtige Schmelze sich beim Abkühlen trübt und sich mit einem opalisierenden, bläulichgrauen Nebel erfüllt, der beim Erhitzen wieder verschwindet. Derselbe besteht möglicherweise aus Zinkdämpfen, die in der Schmelze sich lösen.

Das durch die Elektrolyse gewonnene Zink erstarrt in prachtvoll glänzenden, sechsseitigen Krystallflächen, dem Kriterium der

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 1.

² *Z. anorg. Chem.* 20, 240.

Reinheit des Zinks entsprechend, wie dasselbe von R. LORENZ¹ und F. MYLIUS² beschrieben ist.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. R. LORENZ, meinen innigsten Dank zu sagen für die erfolgreiche Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit hat zu teil werden lassen.

¹ l. c.

² *Z. anorg. Chem.* 9, 144.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1899.

Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink.

Von

HERMANN S. SCHULTZE.

Mit 1 Figur im Text.

Über das Leitvermögen geschmolzener Salze sind wir durch die Untersuchungen von BRAUN, FOUSSEREAU, GRAETZ, POINCARÉ u. a. sehr vollkommen unterrichtet. Während nun die nach sehr verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen der verschiedenen Forscher eine gute Übereinstimmung bei den verschiedenen Salzen erkennen lassen, weichen die Resultate bei geschmolzenem Zinkchlorid sehr erheblich von einander ab, was auch OSTWALD besonders hervorhebt.¹ Es liegt nahe, anzunehmen, daß diese Abweichungen mit den Schwierigkeiten der Entwässerung und der Herstellung eines wirklich gleichmäßigen und reinen Präparates dieser Substanz zusammenhängen. Prof. R. LORENZ veranlaßte mich, diese Frage zu prüfen und das Leitvermögen von ganz reinem und trockenem Zinkchlorid zu bestimmen, wie es nach seinen Untersuchungen² und denjenigen vorstehender Abhandlung³ nunmehr leicht und sicher zu erhalten ist.

BRAUN⁴ führte die Bestimmung in einem Kapillarrohr aus, an dessen beiden Enden sich die Elektroden befanden. Das Rohr wurde auf einer Blechrinne erhitzt und der Widerstand durch einen kurzen Stromschluß im Moment des Schmelzens und des eben beginnenden Erstarrens gemessen. Die Werte, ausgedrückt in reziproken Ohm und umgerechnet auf den Würfel von 1 cm Seitenlänge, sind:

Eben Geschmolzen:
0.00913.

Gerade anfangend zu erstarren:
0.000923.

¹ *Lehrbuch* 2, (1) 717 Anm.

² *Z. anorg. Chem.* 10, 78.

³ *Z. anorg. Chem.* 20, 323.

⁴ *Ann. Phys. Chem.* (1875) 154, 186.

Also findet er beim Schmelzpunkt des Chlorzinks, den er zu 262° annimmt, Werte, von denen der eine zehnmal so groß ist, wie der andere.

M. S. FOUSSEREAU¹ hat dann die Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks dadurch bestimmt, daß er durch eine Röhre, die mit der Substanz gefüllt war, einen Strom von bekannter Stärke hindurch sendet und dessen Spannungsabfall für ein bestimmtes Stück mißt. Auf diese Weise findet er den Widerstand des Stückes, dessen Dimensionen er genau ausmißt, und gelangt so zum spezifischen Leitvermögen. Dieses ist in derselben Einheit wie oben angegeben:

258° 0.22376.

GRAETZ² bestimmte zuerst das Leitvermögen unter Anwendung von Wechselströmen. Seine Anordnung war so getroffen, daß das Salz in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen wurde, in den die Platinelektroden eintauchten. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen; um sie möglichst konstant zu halten und die Abkühlung möglichst langsam eintreten zu lassen, wurde der Apparat samt den Zuleitungsdrähten in ein Sandbad gestellt. Seine auf die obige Einheit umgerechneten Zahlen sind folgende:

<i>t</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
300°	0.1541	270°	0.0452	250°	0.0010
290°	0.0957	262°*	0.01063	240°	0.0005
280°	0.0585	260°	0.0017	230°	0.0002

Es findet also beim Schmelzpunkt 262° eine rasche, sehr beträchtliche Änderung des Leitvermögens statt. Bei 300° ist sie schon 150 mal so groß, wie bei 250°.

Es ist dann endlich V. CZEPINSKI³ der vorliengenden Frage insofern nahe getreten, als er wasserhaltiges Chlorzink dem elektrolytischen Entwässerungsprozeß nach R. LORENZ unterwarf und während desselben Stromstärke, Klemmenspannung und Polarisation maß, woraus sich nach der bekannten Formel $W = \frac{E - \epsilon}{J}$ der Widerstand des elektro-

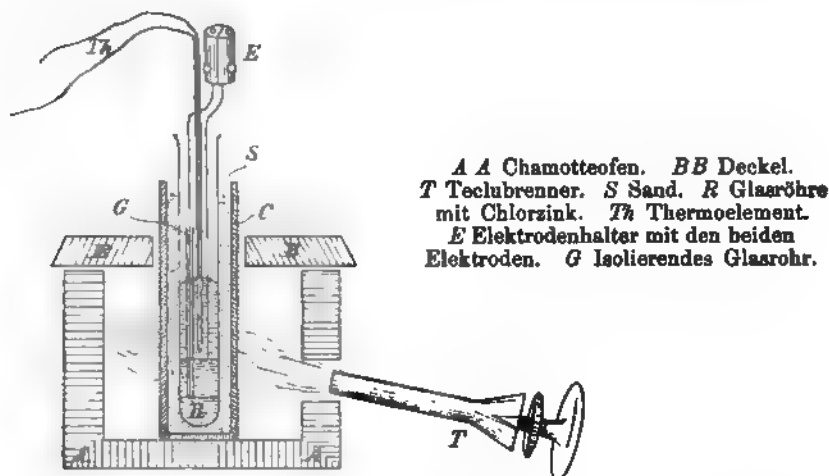
¹ *Ann. Chim. Phys.* [6] 5, 354.

² *Ann. Phys.* (N. F.) 40, 18.

³ *Z. anorg. Chem.* 19, 208.

lytischen Prozesses berechnen liefs. CZEPIŃSKI fand ein beträchtliches Sinken des Widerstandes um ca. 40 % des ursprünglichen Wertes, Hand in Hand mit der gleichzeitig vor sich gegangenen elektrolytischen Entwässerung. Er schließt hieraus, daß wasserhaltiges Chlorzink ein weniger guter Leiter zu sein scheine, als entwässertes Chlorzink. Selbstverständlich stellen diese Untersuchungen nur Schätzungen nach dieser Richtung hin dar.

Meine Versuchsanordnung war die folgende: Als Gefäß zur Aufnahme des Chlorzinks diente ein schwer schmelzbares Reagenzrohr von 2 cm Durchmesser, welches 7 cm hoch mit Chlorzink gefüllt war. Das Rohr war im ganzen 20 cm lang und tauchte bis auf 15 cm in ein Sandbad ein, das durch einen kräftigen Eisencylinder von 4 cm innerem Durchmesser gebildet wurde. Die Erhitzung dieses Eisencylinders geschah in einem Chamotteofen mittels eines kräftigen Teclubrenners. Nachdem das Chlorzink durch Elektrolyse von seinem Wasser- und Salzsäuregehalt in demselben Rohr,



in dem die Messung erfolgen sollte, befreit worden war, wurden zunächst die Elektroden eingeführt, die bei der ersten Versuchsreihe aus Platin, später aus Silber bestanden, das sich vorzüglich bewährte. Die Anordnung der Elektroden war dieselbe, wie in dem Leitfähigkeitsgefäß von ARRHENIUS. Sie waren kreisrund und paßten genau in das Rohr hinein, die obere Elektrode hatte ein Loch, durch welches der Zuleitungsdraht der unteren Elektrode hindurchgeführt werden konnte, isoliert durch ein Glasrohr. Die Elektroden besaßen eine Dicke von $\frac{1}{8}$ cm, während die Zuleitungsdrähte

1 $\frac{1}{2}$ mm dick waren; die letzteren waren 25 cm lang und oben, wo sie aus dem Rohr herausragten, zweimal rechtwinklig umgebogen, damit der Elektrodenhalter nach R. LORENZ,¹ in dem sie befestigt waren, sich nicht senkrecht über der Öffnung des Rohres befand, sondern neben ihr. Man konnte so das Thermoelement bequemer einführen.

Nachdem die Elektroden bis in die Mitte des geschmolzenen Chlorzinks eingetaucht und so befestigt waren, wurden zunächst durch vorsichtiges Bewegen des Rohres alle Luftblasen entfernt und dann Rohr und Elektroden zusammen in den vorgewärmten, eisernen Cylinder gebracht. Der Zwischenraum wurde dann mit Sand ausgefüllt und mit der Heizung des Ofens begonnen. Sand bewährte sich hierbei besser wie ein Metallbad.

Das Thermoelement tauchte bis zur oberen Elektrode in das geschmolzene Chlorzink ein und war vor dem Angriff der Zinkdämpfe² durch ein Glasrohr geschützt, wie es V. CZEPINSKI³ beschreibt. Die andere Lötstelle war durch Eis auf 0° gehalten. Die Messung der Temperatur geschah mit einem empfindlichen D'ARSONVAL-Galvanometer. Die Genauigkeit der Messung betrug bis 500° etwa 1°, von da an aufwärts 10° für ein Millimeter Ausschlag der Skala. Das Thermoelement von W. C. HERÄUS-Hanau und KEISER & SCHMIDT-Berlin war von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt mit Prüfungsschein in Millivolt versehen.

Wenn das Thermoelement das Maximum der Temperatur anzeigte, das man zu erreichen wünschte, wobei durch den Siedepunkt des Chlorzinks bei 720° eine natürliche Grenze gesetzt war, wurde der Brenner weggenommen und die Öffnung des Ofens mit einem Stückchen Chamotte verschlossen. Der hervorragende Teil des Eisencylinders war mit Asbestpappe bedeckt; die Abkühlung erfolgte hinreichend langsam, um alle 10° etwa den Widerstand messen zu können. Die Messung wurde mittels Wechselstromes in der WHEATSTONE'schen Brücke ausgeführt und das Minimum durch das Telephon bestimmt. Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde vorher und nachher mittels $\frac{1}{50}$ -norm. KCl-Lösung bestimmt und aus beiden jedesmal hinreichend gut übereinstimmenden Werten das Mittel ge-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 359.

² Vergl. die vorstehende Abhandlung (*Z. anorg. Chem.* 20, 323).

³ l. c. S. 219.

nommen. Die Ausdehnung der Elektroden durch die hohe Temperatur brauchte nicht in Rücksicht gezogen zu werden, da eine diesbezügliche Berechnung eine Gröfse ergab, die vollkommen innerhalb der Versuchsfehler fiel. Während die Widerstandsmessung sehr genau ausgeführt werden konnte, liefs die Genauigkeit der Temperaturmessung zu wünschen übrig. Die Änderung der Temperatur konnte zwar in den oben angegebenen Grenzen genau beobachtet werden; diese Änderung wird aber wahrscheinlich stets etwas später eingetreten sein, als in dem Teil des Chlorzinks zwischen den beiden Elektroden, da die Lötstelle sich oberhalb der Elektroden befand und durch ein Glasrohr geschützt war. Die Ungenauigkeit kann 5—10° betragen, wie aus der Differenz der drei einzelnen Beobachtungsreihen geschlossen werden kann, die gemacht wurden.

Die Beobachtungsreihe I wurde mit Platinelektroden ausgeführt. Das Maximum der Temperatur betrug 708°, das Minimum 244°. Die Elektroden waren nicht platinirt, zeigten aber im Chlorzink trotzdem ein gutes Minimum. Das Minimum in der $\frac{1}{50}$ -norm. KCl war sehr flach, wurde aber bedeutend besser durch Parallelschaltung einer passenden Kapazität zum Vergleichswiderstand.

Die Beobachtungsreihen II und III wurden mit Silberelektroden ausgeführt, die ein vorzügliches Minimum sowohl im geschmolzenen Chlorzink, als auch in der Chlorkaliumlösung zeigten und von den Zinkdämpfen weit weniger angegriffen wurden. Nr. II erstreckte sich auf den Temperaturbereich 531—261°, Nr. III von 580—250°.

Um zu zeigen, wie weit die drei Beobachtungsreihen übereinstimmen, führe ich einige beliebig herausgegriffene Zahlen an. Die erste Kolonne enthält das Leitvermögen, die drei anderen die Temperatur, bei der es beobachtet wurde.

κ	t		
	I.	II.	III.
0.1500	533°	528°	534.5°
0.0280	406°	401°	407.5°
0.0080	351°	343°	356°
0.0023	306°	300.5°	308°

Bei den Beobachtungsreihen II und III konnte auch der Schmelzpunkt des angewandten Chlorzinks beobachtet werden, da der Galvanometerausschlag des Thermoelementes sich längere Zeit konstant

erhielt. Er lag einmal bei 290, das andere Mal bei 297°, also beträchtlich höher, wie er früher angegeben worden ist. Da die Versuche abgebrochen werden mußten, war es leider nicht möglich, hierüber weitere genauere Beobachtungen zu machen.

Die Werte aus den drei Beobachtungsreihen wurden graphisch aufgetragen. Aus den Kurven wurde dann für je 10° das Leitvermögen entnommen und aus den drei Werten das Mittel gebildet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks.

κ ausgedrückt in Ohm und Centimeter.

t	κ	t	κ	t	κ
700	0.460	530	0.147	360	0.0109
690	0.439	520	0.131	350	0.0088
680	0.4185	510	0.118	340	0.0070
670	0.399	500	0.104	330	0.0050
660	0.375	490	0.093	320	0.0038
650	0.354	480	0.0835	310	0.0029
640	0.338	470	0.0750	300	0.00186
630	0.323	460	0.0655	290	0.00087
620	0.309	450	0.0570	280	0.00048
610	0.295	440	0.0520	270	0.00022
600	0.279	430	0.0445	260	0.00011
590	0.261	420	0.0365	250	0.000026*
580	0.238	410	0.0306	240	0.000015*
570	0.214	400	0.0260	230	0.000008*
560	0.1925	390	0.0221	225	0.000006*
550	0.180	380	0.0144		
540	0.161	370	0.0138		

Die mit * bezeichneten Werte sind sehr ungenau, da der zu messende Widerstand bereits über 10000 Ω betrug.

Wir sehen daraus, daß die Leitfähigkeit des Chlorzinks sich mit der Temperatur außerordentlich stark ändert, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur sinkt. Die älteren Beobachtungen zeigen gegen die meinigen erhebliche Abweichungen, wenn man dieselbe Temperatur in Rücksicht zieht. Bedenkt man aber, daß ich den Schmelzpunkt gegen 30° höher fand, so lassen sich die eine Beobachtung von BRAUN und die von GRAETZ bei 260° angegebene mit meiner bei 290—300° gefundenen sehr gut vereinigen; es ist dies um so erklärlicher, da natürlicherweise die Änderung der Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen ausschließlich von der inneren

eibung abhängt, die in der Gegend des Schmelzpunktes sich besonders stark ändert.

Der Wert von FOUSSEREAU ist dagegen viel zu hoch angegeben und lässt sich in keiner Weise mit dem von mir gefundenen vereinigen.

Auch bei dieser Arbeit hat mir Herr Prof. R. LORENZ stets seinen Rat und seine Unterstützung zu teil werden lassen, wofür ich ihm zu größtem Dank verpflichtet bin.

Zürich, Elektrochemisches Laborat. d. eidgen. Polytechnikums, März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1899.

Überniob- und Übertantalsäure und ihre Salze.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Bei der Untersuchung der Übersäuren haben wir die Erfahrung gemacht, daß diejenigen Elemente ein und derselben Gruppe des MENDELEJEFF'schen Systemes die beständigeren Übersäuren bilden, welche das größte Atomgewicht besitzen; so z. B. erweist sich in der 6. Gruppe als die beständigste die Überuransäure und am wenigsten ist die Überchromsäure beständig.

Ganz dasselbe beobachtet man auch in der Kohlenstoffgruppe; so bildet die Übertitansäure eine mehr konstante Verbindung, wohingegen die Überkohlenensäure im freien Zustande unbekannt ist. Außerdem ist die Beständigkeit der Übersäuren noch von der Lage der Elemente in den Reihen abhängig; die Elemente der geraden Reihen geben beständigere Übersäuren.

Auf diese Weise konnte man in Bezug auf die Elemente der Stickstoffgruppe, welche zu den geraden Reihen gehören, im voraus sagen, daß die Überniob- und Übertantalsäuren beständigere Verbindungen darstellen müssen, als die Übervanadin- und Überstickstoffsäuren. Die von uns beobachteten Thatsachen haben diese Vermutung vollständig bestätigt.

Die Niobsäure, welche uns zu unseren Versuchen diente, haben wir von E. MERCK erhalten. Die vorläufige Untersuchung zeigte, daß sie eine geringe Menge Tantalsäure und gegen 16—18% Titansäure enthielt (der Gehalt der letzteren wurde nach MARIGNAC'S Methode nachgewiesen).¹ Zur Darstellung der Niobsäure in reinem Zustande benutzen wir die klassische Methode von MARIGNAC,² nämlich die Scheidung von der Tantal- und Titansäuren mittels doppelter

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 13, 11.

² *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 60, 73.

Verbindungen der Fluoroxyniobate; nach wiederholter Umkrystallisation und Zersetzung durch Schwefelsäure erhielten wir reine Niobsäure. Ihre Ausbeute betrug etwa 30% des angewandten Produktes.

Übernibsäure, $\text{HNbO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.

Indem wir während einiger Minuten in einem Wasserbade Niobsäurehydrat mit Wasserstoffhyperoxydlösung erwärmten, beobachteten wir einen Übergang der weißen Farbe ins Gelbe, was durch die Bildung von Übersäure hervorgerufen wurde. Da wir nicht sicher waren, ob unter diesen Bedingungen die ganze Niobsäure sich in Übersäure verwandelt, so wählten wir zur Darstellung letzterer einen anderen Weg, wir bereiteten nämlich die Übersäure durch Zersetzung ihres Kalisalzes (siehe unten) durch schwache Schwefelsäure. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf dieses Salz erhält man eine gelbgefärbte Lösung und die ganze Übersäure bleibt dabei in der Lösung. Diese Lösung wurde dialysiert, um den Überschuss von H_2SO_4 und K_2SO_4 zu entfernen; nach der Entfernung letzterer scheidet sich eine geringe Menge Übersäure aus, ihr größter Teil aber bleibt in der Lösung. Die Lösung wurde in einem Wasserbade konzentriert, wobei ein flockiger, gelatinöser Niederschlag von gelber Farbe ausfiel, welcher nach Filtrieren über H_2SO_4 getrocknet wurde und sich dabei in ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver verwandelte.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die Übersäure nicht. Im Gegenteil, es vollzieht sich die Zersetzung unter Wasserstoffhyperoxydbildung nur beim Erwärmen. Also unterscheidet sich in dieser Beziehung die Übersäure von allen anderen Übersäuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 sich unter Ausscheidung von Wasserstoffhyperoxyd vollständig zersetzen; demnach nähert sie sich in dieser Beziehung der Übertitansäure, welche Wasserstoffhyperoxyd nur bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt bei der Einwirkung auf die Übersäure ozonisierten Sauerstoff. Beim Erwärmen der lufttrockenen Übersäure gegen 100° zersetzt sie sich langsam unter Sauerstoffentwicklung, was mit einer Farbänderung begleitet wird.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2088 g, verbraucht 22.6 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), entspricht 8.2 % Sauerstoff.

Zur Bestimmung von Nb_2O_5 angewandt 0.2328 g.

Gefunden Nb_2O_5 — 0.1666 g oder 71.5 %

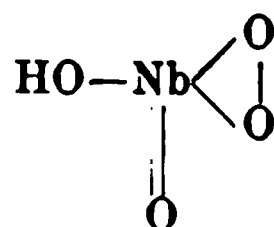
Gefunden:

O (aktiver) . . . 8.2 %

Nb_2O_5 . . . 71.5 „

H_2O . . . 20.3 „

Aus dem Verhältnisse des aktiven Sauerstoffes zur Niobsäure (1 : 1) sieht man, daß die Überniobsäure die Zusammensetzung



hat. Die Bildung der Überniobsäure bei der unmittelbaren Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd entspricht vollständig den Beobachtungen¹ PICCINIS, welcher bei der Einwirkung von H_2O_2 auf die Salze der Fluorniobsäure Fluorperniobate erhalten hat.

Das Kaliumsalz der Überniobsäure, $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Überniobsäure schmolzen wir Nb_2O_5 mit KOH (1 Nb_2O_5 auf 8KOH) in einem Silbertiegel, lösten die geschmolzene Masse in einer möglichst kleinen Menge Wasser, fügten zu der Lösung eine geringe Menge Wasserstoffhyperoxyds hinzu und erwärmten es eine kurze Zeit lang in einem Wasserbade; dann filtrierten wir die Flüssigkeit von dem sich bei der Zusetzung von H_2O_2 bildenden schwarzen Niederschlage (Silber) ab, setzten zum Filtrate H_2O_2 zu (1 Nb_2O_5 auf 9—10 H_2O_2) und fällten es mit einem gleichen Volumen Alkohol, wobei sich sofort ein flockiger, weißer Niederschlag bildete; dieser Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther durchgewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet und danach in Wasser gelöst, zu dieser Lösung wurde Wasserstoffhyperoxydlösung (1 Nb_2O_5 auf 3—4 H_2O_2) und KOH (1 Nb_2O_5 auf $\frac{1}{2}$ KOH) zugegossen und dann wurde sie wieder mit Alkohol (1—1 $\frac{1}{2}$ Vol.) gefällt; dabei entstand ein weißer, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher mit Alkohol durchgewaschen wurde, dann mit Äther und schließlich im lufttrockenen Zustande analysiert. — Dieses Salz ist in Wasser löslich und entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff; bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 entsteht H_2O_2 , konzentrierte H_2SO_4 ruft stark ozonierten Sauerstoff hervor.

¹ Z. anorg. Chem. 2, 21.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

1. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2248 g des Salzes, verbraucht 34.1 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 11.5 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.6152 g des Salzes.

Gefunden: Nb_2O_5 0.2837 g oder 46.11 %

„ K_2SO_4 0.3694 g oder 32.43 % K_2O .

2. Angewandt 0.324 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 46.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 10.85 % Sauerstoff entspricht.

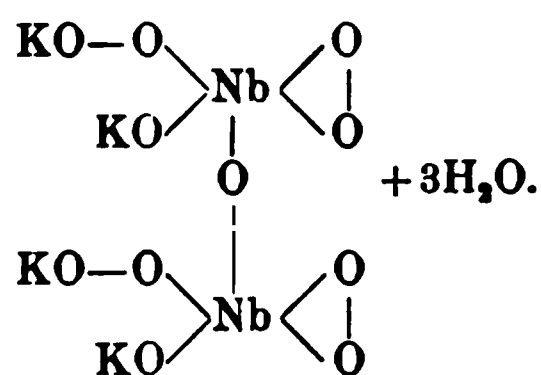
Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.454 g des Salzes.

Gefunden: Nb_2O_5 0.2125 g oder 46.8 %

„ K_2SO_4 0.2695 g oder 32.06 % K_2O .

Gefunden:				Berechnet für $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$:			
O (aktiver)	. .	11.5	10.85 %	O (aktiver)	. .	11.15 %	
Nb_2O_5	. . .	46.11	46.8 „	Nb_2O_5	. . .	46.68 „	
K_2O	. . .	32.43	32.06 „	K_2O	. . .	32.75 „	
H_2O	. . .	9.96	10.29 „ (a. d. Diff.)	H_2O	. . .	9.4 „	

Aus der Analyse ist zu ersehen, daß das Verhältnis zwischen K_2O , Nb_2O_5 und aktivem Sauerstoff ist $2\text{K}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : 4\text{O}$; also muß demnach die empirische Formel des Salzes $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ sein, wobei aus 11 Atomen Sauerstoff 4 aktiv sind, also ist dieses Salz eine Verbindung der Pyroüberniobsäure mit 2 Mol. Kaliumhyperoxyd und mit 2 Mol. von Kaliumoxyd; die Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt werden müssen:



Wenn man das Kaliumsalz $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ in Wasser auflöst und stehen läßt, oder die Lösung kurze Zeit erwärmt, so fällt nach einiger Zeit ein weißer, amorpher Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskope durchsichtige Kügelchen darstellt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2022 g, verbraucht 18 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.72 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.3156 g.

Gefunden: Nb_2O_5 0.1723 g oder 54.59 %

„ K_2SO_4 0.1058 g oder 18.1 % K_2O .

Gefunden:

O (aktiver)	. . .	6.72 %
Nb ₂ O ₅	. . .	54.59 „
K ₂ O	. . .	18.1 „
H ₂ O	. . .	20.59 „ (a. d. Diff.).

Die Resultate der Analyse entsprechen ungefähr der Formel KNbO₄ mit gegen 20.59% H₂O, wofür theoretisch berechnet:

O (aktiver)	. . .	6.5 %
Nb ₂ O ₅	. . .	54.47 „
K ₂ O	. . .	19.1 „
H ₂ O	. . .	19.93 „

Wenn das Ausscheiden dieses Salzes während einer ziemlich langen Zeit geschieht, oder wenn man das schon ausgefallene Salz längere Zeit unter Wasser hält, so nimmt der Gehalt von K₂O noch ab, wie aus der unten angegebenen Analyse des Salzes, welches während zwei Wochen unter Wasser gestanden hatte, zu sehen ist:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2044 g des Salzes, verbraucht 17 ccm KMnO₄ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.4 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb₂O₅ und K₂O 0.2877 g des Salzes.

Gefunden: Nb₂O₅ 0.1720 g oder 59.78 %
 „ K₂SO₄ 0.0949 g oder 17.8 % K₂O.

Gefunden:

O (aktiver)	. . .	6.4 %
Nb ₂ O ₅	. . .	59.78 „
K ₂ O	. . .	17.8 „

Aus den Resultaten der Analyse ist zu ersehen, daß das Pyrosalz unter der Wirkung von Wasser zerstört wird, wobei entweder neutrales Salz der Zusammensetzung KNbO₄, oder saures Salz der Pyrosäure gebildet wird, in welchem das Kaliumoxyd durch Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Die Übertantalsäure und ihre Salze.

Die Tantalsäure, welche wir zu unseren Untersuchungen gebrauchten, haben wir von E. MERCK erhalten. Zu ihrer Reinigung benutzten wir ebenfalls MABIGNACS Methode.¹ Von der Reinheit des erhaltenen Präparates überzeugten wir uns dadurch, daß wir es mit H₂O₂ erwärmten, wobei keine gelbe Farbe auftrat, während das Anfangsprodukt infolge der Anwesenheit von Niobsäure mit H₂O₂

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 60.

eine gelbe Farbe lieferte. Die Ausbeute der reinen Tantalsäure, erwies sich gegen 55% des Rohproduktes.

Übertantalsäure, $\text{HTaO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes (siehe unten) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten; beim Zusetzen der Schwefelsäure scheidet sich aus der Kaliumsalzlösung ein weißer, pulverartiger Niederschlag der Übertantalsäure; dieser Niederschlag wurde abfiltriert, auf dem Filter zuerst mit Alkohol, dann mit Äther durchgewaschen und im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2014 g, verbraucht 14 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 5.26 % Sauerstoff entspricht.

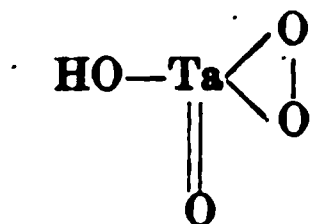
Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 0.1834 g.

Gefunden: Ta_2O_5 0.139 g oder 75.79 %

Gefunden:

O (aktiver)	. . .	5.26 %
Ta_2O_5	75.79 „
H_2O	18.95 „

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zur Tantalsäure (1 : 1) zeigt, daß die Übertantalsäure die Zusammensetzung



hat. Die Übertantalsäure bildet gleich der Übernibsäure Wasserstoffhyperoxyd nur bei der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure. bei gewöhnlicher Temperatur aber findet keine Zersetzung der Übertantalsäure statt und es bildet sich kein H_2O_2 .

Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt bei der Einwirkung auf HTaO_4 ozonierten Sauerstoff. Bei dem Vergleiche der Übertantalsäure mit der Übernibsäure bemerkten wir, daß die erste beständiger als letztere ist, weil die Übernibsäure nach kurzer Erwärmung bei 100° ihren ganzen aktiven Sauerstoff verliert, während im Gegenteil die Übertantalsäure sogar nach mehrstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur sich nicht zersetzt und einen Teil des aktiven Sauerstoffes behält. Auf diese Weise liefert die Übertantalsäure einen neuen Beweis des Zusammenhanges zwischen der Beständigkeit der Übersäuren und dem Atomgewichte der sie bildenden

Elemente; mit der Zunahme der Atomgewichte nimmt immer auch die Beständigkeit der Übersäuren zu.

Das Kaliumsalz der Übertantalsäure, $K_3TaO_8 + \frac{1}{2}H_2O$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes schmolzen wir Ta_2O_5 mit KOH (1 g Ta_2O_5 auf 2—3 g KOH) in einem Silbertiegel zusammen, lösten die geschmolzene Masse in Wasser und erwärmten die Lösung in einem Wasserbade mit einer geringen Menge von H_2O_2 ; nachdem das ausgeschiedene Silber abfiltriert war, setzten wir zum Filtrate einen Überschuss von Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu (1 Ta_2O_5 auf 20 H_2O_2) und fällten dasselbe mit einem gleichen Volumen Alkohol, dabei bildet sich ein fein krystallinischer Niederschlag von weißer Farbe, welcher leicht in Wasser löslich ist und beim Erwärmen der Lösung Sauerstoff entwickelt. Bei der Einwirkung auf dieses Salz von verdünnter H_2SO_4 bildet sich H_2O_2 ; konz. Schwefelsäure entwickelt stark ozonisierten Sauerstoff. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde das lufttrockene Salz analysiert, wobei es folgende Resultate ergab:

1. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.1976 g des Salzes, verbraucht 38.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.61 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und K_2O 0.5940 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.305 g oder 51.17 %

„ K_2SO_4 0.3612 g oder 32.84 % K_2O .

Ein Teil des Salzes wurde 2 Stunden lang über H_2SO_4 stehen gelassen und darin der aktive Sauerstoff bestimmt, wobei es sich ergab, daßs dieses Salz sich beim Stehen nicht zersetzt.

Angewandt 0.2116 g.

Gefunden 0.2114 g. Verbraucht 41.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.72 % Sauerstoff entspricht.

2. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2282 g des Salzes, verbraucht 43.5 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.44 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und K_2O 0.6604 g des Salzes.

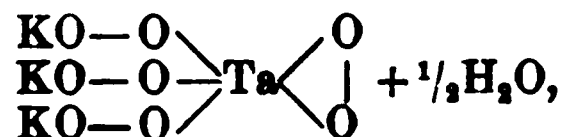
Gefunden: Ta_2O_5 0.3345 g oder 50.66 %

„ K_2SO_4 0.4011 g oder 32.8 % K_2O .

Gefunden:				Berechnet für $K_3TaO_8 + \frac{1}{2}H_2O$:			
O (aktiver)	14.61	14.72	14.44 %	O (aktiver)	14.67	%	
Ta_2O_5	51.17	—	50.66 „	Ta_2O_5	50.91	„	
K_2O	32.84	—	32.8 „	K_2O	32.34	„	

Die Analyse des Salzes zeigt, daßs das Verhältnis zwischen K_2O , Ta_2O_5 und aktivem Sauerstoff = $3K_2O : Ta_2O_5 : 8O$ ist; daraus

folgt, daß die empirische Zusammensetzung des Salzes K_3TaO_8 sein muß, wobei aus 8 Sauerstoffatomen 4 aktiv sein müssen; wenn wir den aktiven Sauerstoff zwischen K_2O und Ta_2O_5 verteilen, so erhalten wir für unser Salz folgende Formel:



d. h., daß dieses Salz Ortoübertantalsäure darstellt, deren Wasserstoff durch das Hyperoxydradikale KO ersetzt wird.

Die wässrige Lösung dieses Salzes tritt in doppelte Zersetzung mit $BaCl_2$ ein, wobei sich ein weißer, voluminöser Niederschlag bildet, welcher durch Kohlensäure mit Bildung von H_2O_2 gespalten wird.

Das doppelte Kalium-Calciumsalz der Übertantalsäure,
 $CaKTaO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O,$

erhält man in Form eines feinen, krystallinischen Pulvers bei der Einwirkung von $CaCl_2$ -Lösung auf die Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes der Übertantalsäure. Wie die Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskope zeigten, stellen die Krystalle dieses Salzes gut ausgebildete rhombische Prismen dar. Dieses Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser absolut unlöslich; beim Erwärmen im Wasser bildet sich ein voluminöser Niederschlag, entwickelt sich Sauerstoff, und die Flüssigkeit fängt alkalisch zu reagieren an. Verdünnte H_2SO_4 entwickelt aus diesem Salze H_2O_2 , konzentrierten, stark ozonisierten Sauerstoff.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2097 g des Salzes, verbraucht 37 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 13.4 % Sauerstoff entspricht.

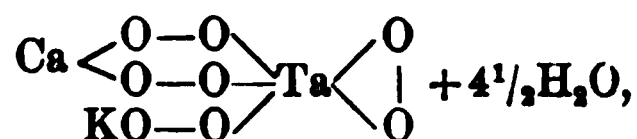
Angewandt zur Bestimmung $CaO.K_2O$ und Ta_2O_5 0.6172 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.291 g oder 47.1 %
 „ CaO 0.0758 g oder 12.28 %
 „ K_2SO_4 0.1167 g oder 10.21 % K_2O .

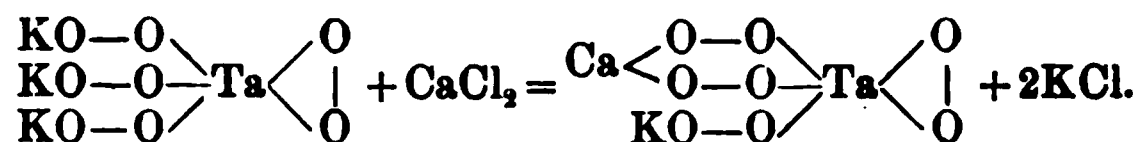
Gefunden:		Berechnet für $CaKTaO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$:	
O (aktiver)	13.4 %	O (aktiver)	13.61 %
CaO	12.28 „	CaO	11.91 „
K_2O	10.21 „	K_2O	10.0 „
Ta_2O_5	47.1 „	Ta_2O_5	47.02 „

Aus der Analyse ist zu ersehen, daß sich $CaO : K_2O : Ta_2O_5 : O$ (aktiv) = 2 : 2 : 1 : 8 verhält, wonach die empirische Zusammensetzung

des Salzes CaKTaO_8 sein muß und aus 8 Sauerstoffatomen 4 aktiv sein müssen; also hat das Salz folgende Konstitution:



d. h. es stellt das Kaliumsalz dar, in welchem 2K durch Ca ersetzt sind; also entsteht dieses Salz durch doppelte Zersetzung von CaCl_2 und des Kaliumsalzes nach folgender Gleichung:



Das Natriumsalz der Übertantalsäure, $\text{Na}_3\text{TaO}_8 + \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes lösten wir unter Erwärmung das Natriumhexatantalat in Wasserstoffhyperoxyd (wässrig. 2%ig. Lösung) und gossen zu dieser Lösung NaOH (auf $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 25\text{H}_2\text{O}$ wurden 26 NaOH genommen), filtrierten es ab und setzten zum Filtrat einen Überschufs von H_2O_2 (fast doppelt so viel, als berechnet wurde) hinzu, kühlten es mit Eiswasser ab und fällten mit einem gleichen Volumen Alkohol, wobei ein weißes, amorphes Pulver entstand, welches mit Alkohol, dann mit Äther abgewaschen, auf eine poröse Thonplatte gebracht und im lufttrockenen Zustande analysiert wurde.

Das erhaltene Salz ist, wenn auch schwer, in Wasser löslich; bei Erwärmen der wässrigen Lösung entwickelt sich Sauerstoff. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus ihm H_2O_2 , konzentrierte hingegen stark ozonisierten Sauerstoff.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2092 g des Salzes, verbraucht 43.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 15.87 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und Na_2O 0.6898 g des Salzes.

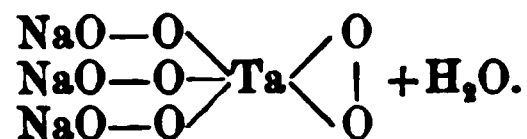
Gefunden · Ta_2O_5 0.3882 g oder 56.27 %

„ Na_2SO_4 0.380 g oder 24.05 % Na_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{Na}_3\text{TaO}_8 + \text{H}_2\text{O}$:
O (aktiver) . . .	15.87 %	O (aktiver) . . . 16.12 %
Na_2O	24.05 „	Na_2O 23.35 „
Ta_2O_5	56.27 „	Ta_2O_5 55.92 „

Das Verhältnis von Na_2O zu Ta_2O_5 und zum aktiven Sauer-

stoff ($3\text{Na}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : 8\text{O}$) zeigt, daß dieses Salz dieselbe Zusammensetzung und Konstitution hat, wie das Kaliumsalz:



Das Natriumsalz der Übertantalsäure von der Zusammensetzung
 $\text{NaTaO}_4 + \text{NaO} \cdot \text{TaO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}.$

Zur Darstellung des Natriumsalzes der angegebenen Zusammensetzung lösten wir Natriumhexatantalat in Wasserstoffhyperoxydlösung (1.5 g in 30 ccm 2% H_2O_2) und dampften es im Wasserbade bei leichter Erwärmung bis zum trockenen Zustande ab; dann lösten wir den Rückstand in Wasser, filtrierten, fügten zum Filtrate einige Tropfen 2%iger H_2O_2 -Lösung zu und fällten mit einem gleichen Volumen Alkohol. Der erhaltene Niederschlag wurde zuerst mit wässerigem Alkohol, dann mit absolutem und schließlich mit Äther abgewaschen.

Das auf solche Weise erhaltene Salz stellt einen weissen, amorphen Niederschlag dar, der bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.213 g des Salzes, verbraucht 16.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 5.96 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und Na_2O 0.6699 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.3774 g oder 56.33 %

„ Na_2SO_4 0.1258 g oder 8.2 % Na_2O .

Gefunden:

O (aktiver)	5.96 %
Na_2O	8.2 „
Ta_2O_5	56.33 „
H_2O	29.51 „ (a. d. Diff.).

Das Verhältniß des Na_2O zu Ta_2O_5 und zum aktiven Sauerstoff ($\text{Na}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : 3\text{O}$) zeigt, daß das Salz die empirische Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ besitzt, wobei aus 9 Sauerstoffatomen 3 aktiv sind, so daß dieses Salz wahrscheinlich ein doppeltes der Zusammensetzung $\text{NaTa}_4 + \text{NaO} \cdot \text{TaO}_4$ darstellt; theoretisch ist für ein Salz von solcher Zusammensetzung mit $13\text{H}_2\text{O}$ berechnet:

O (aktiver)	6.1 %
Na_2O	7.86 „
Ta_2O_5	56.3 „
H_2O	29.74 „

Die Bildung von H_2O_2 bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 deutete schon darauf hin, daß in diesem Salze als Base Natriumhyperoxyd vorhanden ist. Wir begnügten uns aber nicht mit dieser Reaktion und wandten uns zur Lösung der Frage über die Zusammensetzung dieses Salzes zum Aluminiumoxydhydrate, welcher uns die Möglichkeit gab, die Konstitution der löslichen Salze der Überuransäuren festzustellen.¹

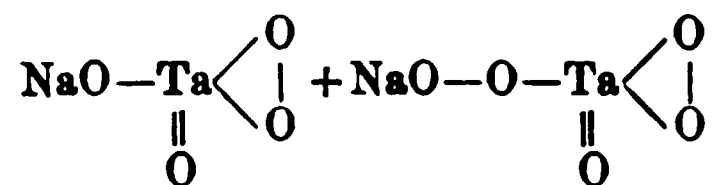
Indem man diese Methode auch zur Beantwortung der Frage über die Konstitution des erwähnten Natriumsalzes $\text{NaTaO}_4 + \text{NaOTaO}_4$ benutzt, könnte man erwarten, daß $\frac{2}{3}$ des aktiven Sauerstoffes des Salzes im Niederschlage mit samt dem Aluminiumoxydhydrat in Form der in Wasser unlöslichen Übertantalsäure geblieben ist.

Indem wir zuerst qualitativ die Wirkung des Aluminiumoxydhydrats untersuchten, überzeugten wir uns, daß im Filtrate sich H_2O_2 befindet. Dann begannen wir die quantitative Untersuchung der Wirkung des Aluminiumoxydhydrats. Zu diesem Zwecke wurde unser Salz (0.3887 g), welches 5.96% aktiven Sauerstoffes enthielt, in einem halben Liter Wasser in einem Gefäße mit eingeschliffenem Pfropfen gelöst, und zu dieser Lösung ein großer Überschuss frischgefällten Aluminiumoxydhydrats zugefügt. Nach langem Durchschütteln mit letzterem, als das Filtrat schon nicht mehr auf H_2O_2 reagierte, bestimmten wir die Menge des Sauerstoffes, welche sich im Niederschlage mit dem Aluminiumoxydhydrate befand.

Zum Versuch angewandt 0.3887 g des Salzes.

Zum Titrieren des Niederschlages verbraucht 18.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff) oder 3.66 % Sauerstoff, theoretisch 3.96 % Sauerstoff, was $\frac{2}{3}$ des ganzen aktiven Sauerstoffes (5.96 %) des Salzes entspricht.

Also kann man auf Grund der Eigenschaften des Salzes und auf Grund der Aluminiumoxydhydratwirkung mit Bestimmtheit sagen, daß das Natriumhyperoxyd in das Salz als Base eintritt und das Salz die Zusammensetzung

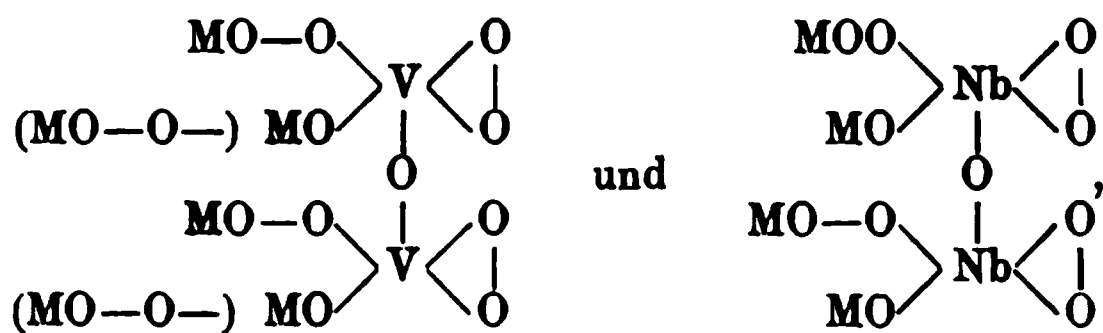


besitzt.

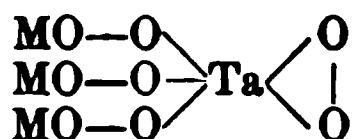
Die Untersuchung der Ubervanadin-, Überniob- und Übertantalsäuren zeigte, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des die Übersäure bildenden Elementes ihre Basizität zunimmt; die

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2902.

Übervanadin- und Überniobsäuren sind geneigt, Salze der vierbasischen Pyrosäure zu bilden:



wohingegen die Übertantalsäure in der Mehrzahl der Fälle in Salzen als dreibasische Ortosäure erscheint:



Odessa, Universität.

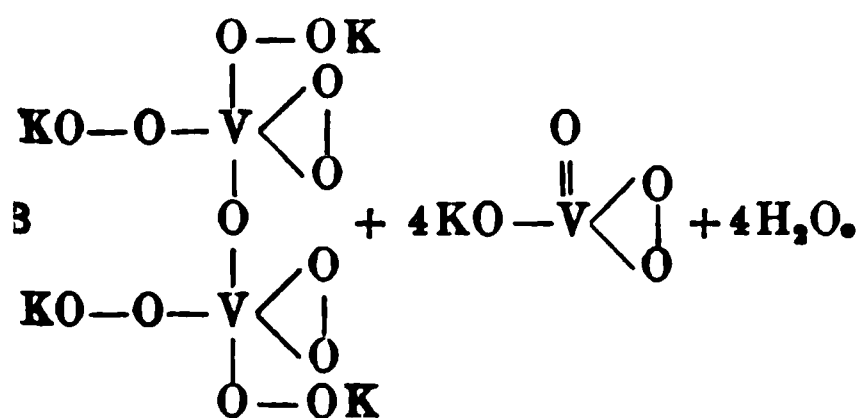
Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1899.

Druckfehler.

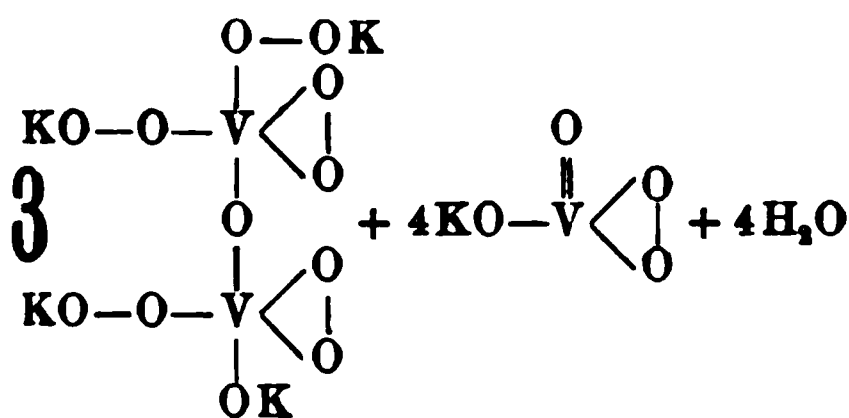
In unserem vorigen Artikel: „Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze“

Band 19, S. 409:

anstatt:



zu lesen:



S. 416: H_2O_2

H_2SO_4

Revision des Atomgewichtes von Nickel.

Zweite Mitteilung.

Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid.¹

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und ALLERTON SEWARD CUSHMAN.²

Mit 2 Figuren im Text.

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über das Atomgewicht des Nickels gaben wir 3 Reihen von Resultaten, die hergeleitet waren aus dem Verhältnis von Silber und Silberbromid zu Nickelbromid.³ Diese Resultate führten uns zu dem Schluss, daß das fragliche Atomgewicht nahezu 58.69 sei, bezogen auf O=16.000. Da jedoch eine einzige Methode niemals völlig überzeugend ist, und da die erwähnten Resultate nicht den selbst mit nur einer Methode erreichbaren Grad von Vollkommenheit besitzen, so schien es naturgemäß ratsam, die Untersuchung weiterzuführen, bis ein sicheres Resultat gewonnen war.

Dementsprechend setzten wir die Arbeit fort, und zwar mit einem doppelten Zweck: 1. sollte die Reindarstellung des Materiales weiter studiert werden; 2. war die Analyse des Nickelbromids insofern zu vervollständigen, als nunmehr direkt sowohl das in dem Nickelbromid enthaltene Nickel als auch das Brom bestimmt werden sollte. Es giebt keine bessere Kontrolle für eine quantitative Bestimmung, als eine „vollständige“ Analyse. Ein sorgfältiges Studium aller in Betracht kommenden Umstände und der früheren Ergebnisse hatte uns zu der Überzeugung geführt, daß die Darstellung von reinem Nickelbromid eine ungewöhnlich schwierige

¹ Gleichzeitig in *Proc. Amer. Acad.* 34, 327 veröffentlicht.

² Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

³ *Proc. Amer. Acad.* (1897) 33, 97. *Z. anorg. Chem.* (1898) 16, 167.

Aufgabe sei; diese Aufgabe aber ist so weit gelöst worden, daß wir genau die Vorsichtsmaßregeln und Korrekturen kennen, die erforderlich sind, wenn diese Substanz in einem solchen Reinheitsgrade dargestellt werden soll, daß sie als zuverlässige Basis für die Atomgewichtsbestimmung des Nickels dienen kann. Im Lichte jetziger Kenntnis finden wir, daß die früher veröffentlichten Resultate einer geringen Korrektur bedürfen; hier genügt es, zu bemerken, daß die Änderung nicht viel mehr als eine Einheit der zweiten Dezimale des Atomgewichtes beträgt.

Bei der Ausführung der Untersuchung haben wir die verschiedenen Kontroversen über das Atomgewicht von Nickel und Kobalt nicht aus den Augen verloren; und da nach unserer Ansicht die von KRÜSS und SCHMIDT aufgeworfene Frage nach der Existenz des Gnomiums noch nicht endgültig beantwortet war, so hielten wir natürlich unsere Aufmerksamkeit auch auf diese gerichtet.

Man kann leider auf eine Diskussion über diesen Gegenstand nicht eingehen, ohne direkt manchen Anschauungen, die auf der einen oder anderen Seite geäußert wurden, entgegenzutreten; die folgenden Resultate sind aber natürlich nur im Interesse der Wahrheit wiedergegeben, ohne irgend eine polemische Absicht.

Die bei der vorliegenden Untersuchung benutzte Wage und Gewichte waren dieselben, die in der früheren Mitteilung beschrieben worden sind. Die Gewichte wurden kontrolliert und zwar mit einem ähnlichen Resultat, wie bereits im vorigen Jahre erhalten war. Alle Wägungen des Nickelbromids wurden auf den leeren Raum reduziert durch Addition von 0.114 mg pro Gramm des gefundenen Gewichtes. Das spez. Gewicht des Nickels (ca. 8.7) liegt dem des Messings (8.4) so nahe, daß eine Korrektur des Nickels auf den leeren Raum weniger als ein Teil in 100 000 Teilen beträgt; sie kann daher fortgelassen werden.

Versuche über die Reinheit des Materiales.

Die Reinigung des Nickelmateriales ist bereits ausführlich beschrieben worden.¹ Die meisten der weiterhin beschriebenen Untersuchungen wurden mit einem nach dem MOND'schen Verfahren und durch einige weitere Operationen gereinigten Nickels (Probe III²) ausgeführt; zwei Analysen dagegen wurden von einer etwas weniger reinen Probe (Nr. II²), die aus Handelsware dargestellt

¹ *Proc. Amer. Acad.* 33, 102. *Z. anorg. Chem.* 16, 173.

² *Proc. Amer. Acad.* 33, 105. *Z. anorg. Chem.* 16, 176.

war, gemacht. Da wir festgestellt hatten, daß durch eine weiter fortgesetzte Behandlung das Verbindungsgewicht nicht beeinflusst wurde, so waren augenscheinlich die Proben für unseren Zweck hinreichend rein.

KRÜSS und SCHMIDT benutzten bei ihrer Arbeit Glasgefäße; es schien daher die Zeit wert zu sein, eine sorgfältige Beobachtung über die hierdurch verursachte Fehlerquelle anzustellen. Zu diesem Zwecke wurden mit großer Sorgfalt zwei Proben von Nickel hergestellt, und zwar die eine vollständig in Platin, die andere dagegen in dem besten böhmischen Glas, das vorher sorgfältig mit Dampf behandelt war. Das erstere dieser Präparate, welches man für vollkommen rein ansehen konnte, hinterließ bei der Sublimation als Bromid in einem Bromstrome nur einen sehr geringen Rückstand von Kieselsäure. Die zweite, in Glasgefäßen dargestellte Probe unterschied sich schon in ihrem Aussehen völlig von der ersten; sie war nicht, wie diese, metallisch und kohärent, sondern schwarz und pulverig. Bei der Umwandlung von etwa 10 g dieses dunklen Pulvers in Nickelbromid verblieb im Schiffchen ein prachtvoll irisierender, voluminöser Rückstand, der ungefähr 5 mg wog und hauptsächlich aus Kieselsäure bestand. Offenbar hatte diese Kieselsäure das Kohärentwerden oder „Sintern“ des Metalles während seiner ursprünglichen Reduktion aus dem Oxyd verhindert und infolgedessen den pulverigen Zustand des unreinen Metalles verursacht — eine Tatsache, die insofern von Interesse ist, als sie die großen Änderungen in den Eigenschaften, die schon durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen werden, erkennen läßt.

Diese beiden Versuche zeigen wieder deutlich, daß Glas bei einer exakten Arbeit völlig unbrauchbar ist, und daß auch das in Platingefäßen dargestellte Material nur außerordentlich schwer völlig von Kieselsäure zu befreien ist, wenn es nicht verflüchtigt wird.¹ Während aber unser reinstes Nickel mitunter Spuren von Kieselsäure enthielt, war das daraus dargestellte Bromid unzweifelhaft frei von dieser Verunreinigung, soweit dies möglich ist. Weitere Aufklärung über diese Frage wird in einer folgenden Arbeit über Kobalt enthalten sein.

Obgleich also eine mögliche Verunreinigung mit Kieselsäure auf diese Weise nicht zu befürchten wäre, so könnten doch andere Bestandteile des Glases oder Porzellans noch schädlicher wirken. Das

¹ Vergl. STAS' „Untersuchungen“ (ARONSTEIN) S. 269 und 279.

esamte bei unseren Analysen verwendete Material war bis auf die letzte Operation, bei der es in einem Porzellanrohr sublimiert wurde, ausnahmslos nur in Platingefäßen behandelt worden. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die Porzellanröhre durch das eise Gemisch von Bromwasserstoff, Brom- und Nickelbromiddampf angegriffen wird; da aber außer Natriumbromid nichts anderes mit dem Nickelbromid sublimieren kann, und da das Äquivalent des Natriumbromids fast dem des Nickelbromids gleich ist, so kann diese geringe Verunreinigung keinen beträchtlichen Einfluß auf die Resultate der im letzten Jahre veröffentlichten Arbeit hervorrufen. Nach und nach hatte sich nun auch wirklich diese Einwirkung vollzogen, und der Nachweis des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins dieses Fehlers war eine der Vorarbeiten der vorliegenden Untersuchung.

Nach der Fertigstellung der weiterhin mitgeteilten Arbeit hat Prof. WINKLER durch einen lebenswürdigen persönlichen Brief, wie auch durch seinen jüngst erschienenen Artikel auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht; und seine Einwendung ist, wie sich zeigen wird, sowohl begründet als auch beantwortet worden, bevor er darüber schrieb.

Die einfachste Methode, das Natriumbromid im Nickelbromid nachzuweisen, ist unzweifelhaft die, das letztere zu reduzieren und dann das erstere mit Wasser aus dem schwammigen Metall zu extrahieren. Feuchter Wasserstoff entfernt das Halogen aus den leicht zu stabilen Verbindungen mit Nickel leicht bei einer nicht über 300° liegenden Temperatur, bei welcher das Natriumbromid im wesentlichen noch nicht flüchtig ist. Verschiedene auf diese Weise angestellte Versuche zeigten, daß all unser Nickelbromid im Mittel ungefähr $\frac{1}{10}\%$ Natriumbromid enthalten hatte. Die Einzelheiten, die die Bestimmung dieser bedenklichen Verunreinigung betreffen, bilden einen wichtigen Punkt in der Analyse des Nickelalzes; sie werden unter dieser Überschrift weiterhin aufgeführt werden. Das Vorhandensein eines unreduzierten Bromids war zuerst von Herrn BAXTER im Laufe seiner Arbeit über Kobalthbromid beobachtet worden und einige durch diese Beobachtung hervorgerufene, interessante Details werden in der Mitteilung über diesen Gegenstand enthalten sein. Die vorhandene Menge variierte mit der bei der Sublimation angewendeten Temperatur, war sonst aber überraschend konstant. Die gleichzeitige Sublimation der beiden Salze ist zweifellos der Destillation von organischen Körpern mit

Dampf analog, indem Natriumbromid bei der während der Sublimation angewendeten konstanten Temperatur von ungefähr 900° einen geringen konstanten Dampfdruck besitzt.

Nach der Ausführung einer Reihe von Reduktionen an Nickelbromid, welches durch Natriumbromid verunreinigt war, wurde schliesslich ein Versuch gemacht, das Nickelsalz im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Wir erwarteten, dass Platin von dem Gemisch von Bromdampf, Bromwasserstoff und Nickelbromiddampf, welches in der rotglühenden Röhre während der Sublimation vorhanden ist, angegriffen würde; Platin aber ist in derartigen Fällen das letzte Hilfsmittel. Um bei diesem kühnen Versuche möglichst wenig von dem kostbaren Metall zu opfern, wurde eine weite Porzellanröhre mit Platinfolie ausgefüttert¹ und in diese wurde das Schiffchen aus Platin, welches das in Bromid zu verwandelnde Nickel enthielt, hineingesetzt.

In 2 verschiedenen Proben von Nickelbromid, die auf diese Weise hergestellt waren, fand sich nur eine Spur von Natriumbromid, doch war leider soviel Platin in ihnen enthalten, dass die Resultate wertlos waren; sie sind daher in den weiterhin folgenden Tabellen nicht aufgeführt. Nur ein kleiner Teil der Folie war angegriffen, während die sehr heissen und die kühlen Stellen gleichmässig intakt blieben.

Nach diesen Versuchen gaben wir es auf, weitere Experimente zur Darstellung des völlig reinen Nickelbromids zu machen, und wir benutzten weiterhin für die Sublimationen wieder Porzellanröhren; denn Natrium ist eine Verunreinigung, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen weit leichter zur Wägung zu bringen ist als Platin. Die einzige Methode, um die ganze Schwierigkeit zu umgehen, wäre die Anwendung einer Nickelröhre für die Sublimation gewesen. Doch schien die Gewinnung und die weitere Verarbeitung einer grösseren Menge dieses Metalles in vollkommen reinem Zustande so ausserordentlich mühevoll zu sein, dass wir bisher zur Ausführung dieser Verbesserung keine Versuche unternommen haben.

Die Vorrichtung zur Darstellung und Reinigung der grossen Wasserstoffmengen, die bei dieser Untersuchung notwendig waren, bildete sich allmählich von der einfachen, zuerst benutzten Form

¹ Diese Anordnung wurde von Prof. H. B. HILL vorgeschlagen. Vergl. auch PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* (1894) 7, 22.

bis zu dem sorgfältig zusammengestellten Apparat, der im Detail in der Arbeit über das Kobalt beschrieben werden wird, aus.

Die Darstellung des Broms und der anderen Materialien ist bereits mit hinreichender Ausführlichkeit in anderen Mitteilungen¹ beschrieben worden, so daß hierüber weiter keine Worte zu verlieren sind. Es ist fast überflüssig zu sagen, daß bei diesen einfachen Operationen jede mögliche Fehlerquelle vermieden wurde, wodurch der Wert der weiteren schwierigeren Untersuchungen hätte in Frage gestellt werden können. — Der CYRUS M. WARREN-Stiftung für chemische Untersuchungen verdanken wir einige unserer kostbarsten Apparate.

Die Methode der Analyse.

Es wurden zunächst einige Versuche gemacht, das Nickel auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, in der Hoffnung, daß das Nickelbromid auf diesem einfachen und direkten Wege analysiert werden könnte. Um die Methode zu prüfen, wurden gewogene Mengen des reinsten, schwammförmigen Metalles aufgelöst und elektrolytisch wieder ausgefällt. Das schwammige Metall wurde dargestellt durch Kochen des reinsten, in Platin bereiteten ammoniakalischen Nitrats mit viel Wasser, Glühen und Reduzieren des Niederschlages mit reinem Ammoniak und Erhitzen des Metalls im Vakuum. Das Gewicht des elektrolytisch gefällten Nickels betrug stets mehr als das des angewandten Metalles; aus diesem Grunde wurde die elektrolytische Methode als unzureichend für die höchste Genauigkeit verlassen. Der Gewichtsüberschuß, der sogar beim Erhitzen des Metallhäutchens auf 120° vor dem Wägen bemerkbar war und der beim Trocknen bei 50° nach WINKLERS² Methode oft 2 Zehntel Prozent betrug, wurde dem Einschluf von Mutterlauge zwischen Metallschicht und Schale und der wahrscheinlichen Gegenwart von im Nickel occludierten Wasserstoff³ zugeschrieben. Da der ausgeschiedene Niederschlag ein schön metallisches, kohärentes Aussehen zeigte, so hätte man bessere Resultate erwarten sollen. Es ist möglich, daß diese Beobachtungen dazu dienen können, die von WINKLER erhaltenen hohen Werte für die Atomgewichte von Nickel und Kobalt zu erklären, da dieser Chemiker die elektrolytische

¹ *Proc. Amer. Acad.* 23, 106 ff. *Z. anorg. Chem.* 16, 177.

² *Z. anorg. Chem.* (1893) 4, 22.

³ RAOULT, *Compt. rend.* 69, 826; BÖTTGER, *Dingler's Polyt. Journ.* (1871) 201, 80.

Methode anwendete. Andererseits war das von uns verwendete schwammförmige Metall reiner als das auf irgend eine andere Weise dargestellte, denn feste Verunreinigungen waren sorgfältig ausgeschlossen worden und die Spuren gasförmiger Verunreinigungen wurden durch Auspumpen entfernt.

Diese vorläufigen Versuche zeigten, daß die beste Methode zur Bestimmung des im Bromid enthaltenen Nickels die sein würde, das Nickelbromid im Wasserstoffstrom zu reduzieren, vorausgesetzt, daß diese Reduktion ausgeführt werden konnte, ohne daß ein Verlust an Bromid durch Verflüchtigung eintrat. Indem wir der durch die BAXTER'sche Arbeit über Kobalt gegebenen Direktive folgten, fanden wir, daß feuchter Wasserstoff unserem Zwecke entsprach; denn die zur Reduktion notwendige Temperatur ist so niedrig, daß sich außerhalb des Schiffchens, welches ursprünglich das Bromid enthielt, keine Spur von Nickel fand, wenn ein schneller Gasstrom angewendet wurde.

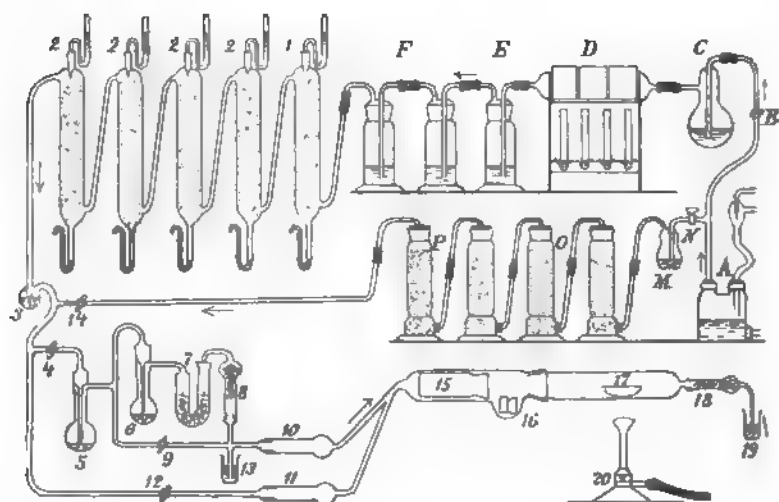


Fig. 1.

Apparat zum Erhitzen von Nickelbromid in einer beliebigen Gasmischung. Die Anwendung von Gummi wurde auf den ersten Teil des Apparates beschränkt, wo es nicht schaden konnte (A B C D E F und A M N O P).

Es liegt auf der Hand, daß nach dem Gesetze der Massenwirkung bei Anwesenheit einer großen Menge Bromwasserstoff (der sich bei der Reduktion bildet) die angestrebte Reaktion zurückge-

erlängt wird, wodurch dann wiederum die unerwünschte Sublimation erleichtert wird; aus diesem Grunde muß ein großer Überschuss von Wasserstoff vorhanden sein. Natürlicherweise wurde die zu diesen Versuchen dienende Hartglasröhre stets nach dem Versuchen mit Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit wurde mit größter Sorgfalt auf Spuren von Nickel geprüft.

Das zu analysierende Nickelbromid war in einem Platinschiffchen enthalten und die Methode des Trocknens und Wägens war in jeder Beziehung dieselbe, wie die in einer früheren Mitteilung über diesen Gegenstand im Detail beschriebene Methode. Nach dem Wägen wurde das Schiffchen sorgfältig in eine Hartglasröhre hineingesetzt, in der das Bromid vorsichtig zu Metall reduziert wurde. Nach der Vollendung der Reduktion und dem Abkühlen des Apparates wurde Schiffchen mit Inhalt in das Wägegefäß zurückgebracht, in dem es in einer Atmosphäre trockener Luft eingeschlossen war. Das Gewicht des Rückstandes wurde zunächst nach einer halben Stunde und dann nach Ablauf von mehreren Stunden bestimmt. Da das Schiffchen vor dem Einführen in das Wägegglas erkaltet war, so differierten zwei aufeinanderfolgende Wägungen niemals mehr von einander, als in den Grenzen des Wägefehlers. Schwammförmiges Nickel oxydiert sich also nicht in trockener Luft.

Es ist natürlich sehr wichtig, nachzuweisen, ob das auf diese Weise dargestellte Material wägbare Mengen von okkludiertem Wasserstoff enthält oder nicht. Nach den Versuchen von NEUMANN und STREINTZ,¹ die mit reduzierten Metallen arbeiteten, waren in jedem Gramm schwammförmigen Nickels 2 ccm Gas okkludiert. Diese Menge würde das beobachtete Atomgewicht allerdings nur um etwa $\frac{1}{40}\%$ ändern; da wir jedoch eine größere Genauigkeit anstrebten, so mußte auch hier eine sorgfältige Untersuchung der Verhältnisse stattfinden.

Zunächst wurde sorgfältig gewogenes Nickel, das einer der aufgeführten Analyse entstammte, im SPRENGEL'schen Vakuum auf etwa 550° erhitzt. Eine höhere Temperatur konnte nicht angewendet werden, da sonst Verluste an Natriumbromid zu befürchten waren. Während des Erhitzens — welches mit verschiedenen Proben wiederholt wurde — fand kein merkbarer Gewichtsverlust statt und auch eine Entwicklung von Gas war nicht bemerkbar; infolgedessen waren wir wohl berechtigt, anzunehmen, daß von dem bei unseren

¹ *Monatsh. Chem.* (1891) 12, 642. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1872.

Versuchen benutzten Metall kein Wasserstoff okkludiert war. Um dies ganz sicher nachzuweisen wurde $\frac{1}{2}$ g schwammförmiges Nickel, das aus Bromid reduziert und im Wasserstoffstrom erkaltet war, durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrom oxydiert; der letztere mußte dann eine Schicht von rotglühendem Kupferoxyd und ein sorgfältig gewogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd passieren. Da das Gewicht der Absorptionsröhre nicht zunahm, so konnte sich auch während der Verbrennung kein Wasser gebildet haben und infolgedessen konnte auch occludierter Wasserstoff nicht vorhanden gewesen sein.

Als 4 g Nickel, die durch Reduktion des Oxyds dargestellt waren, in derselben Weise behandelt wurden, bildeten sich 3 mg Wasser, d. i. die Hälfte der von NEUMANN und STREINTZ gefundenen Menge. Diese Übereinstimmung reicht aus, um zu zeigen, daß diese Beobachter sich nicht im Irrtum befanden, und daß die Aufnahmefähigkeit des Nickels durch Nebenumstände außerordentlich beeinflusst wird.

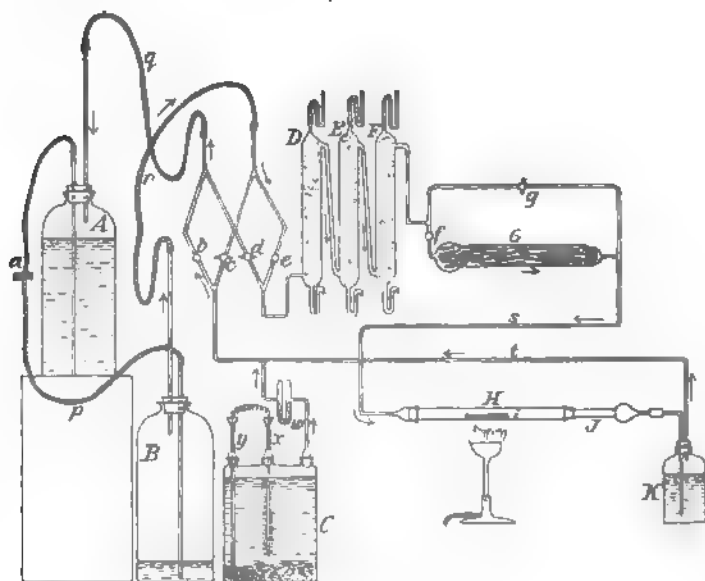


Fig. 2.

Apparat zum Reduzieren des Bromids.

Ist nun die Gegenwart von Natriumbromid, die in anderer Hinsicht so nachteilig ist, in diesem Falle des Agens, welches die

Okklusion verhindert, oder wird durch die Flüchtigkeit des Nickelbromids das Metall in einer mehr kohärenten Form abgeschieden, als bei der Reduktion aus Oxyd? Eine experimentelle Beantwortung dieser Frage würde recht interessant sein, doch genügt es für den vorliegenden Zweck, in der oben geschilderten Weise den Nachweis zu erbringen, daß das Nickel bei der beschriebenen Behandlung, die in den folgenden Bestimmungen angewendet wurde, eine merkliche Menge von Wasserstoff nicht okkludiert und daß es sich an trockener Luft nicht oxydiert. Eine Bestätigung hierüber ist in der folgenden Arbeit über Kobalt enthalten.

Bevor es möglich war, die auf die geschilderte Weise erhaltenen Daten zur Berechnung des zu bestimmenden Atomgewichtes zu benutzen, mußte zunächst natürlich das Gewicht des das schwammförmige Metall verunreinigenden Natriumbromids festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand verschiedentlich in einer Platinschale mit reinem Wasser digeriert und das in den Filtraten enthaltene Brom als Silberbromid gefällt und gewogen. Da das schwammförmige Metall (nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure in einer Platinschale) kein Brom mehr enthielt, so konnte man sicher sein, daß alle löslichen Verunreinigungen durch das Wasser ausgelaugt waren. Dieses Verfahren wurde bei jeder Analyse wiederholt, und das Resultat war stets dasselbe. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Silberbromids wurde die Menge des vorhandenen Natriumbromids berechnet; durch Abziehen dieses Gewichtes von dem Gewicht des angewandten Nickelbromids und von dem erhaltenen Metall erhielt man dann die richtigen Daten für die Berechnung des Atomgewichtes.

Um nun nachzuweisen, daß diese Korrektur der Resultate wirklich genau ist, muß zunächst gezeigt werden, daß in dem Nickel kein unlöslicher Stoff als Verunreinigung zurückbleibt, und ferner, daß außer dem Natriumbromid durch Wasser keine andere Verunreinigung aus dem Nickel herausgelöst wird.

Der erste Punkt ist zum Teil schon erledigt, indem wir nachgewiesen haben, daß Kieselsäure wenigstens nicht vorhanden war.¹ Da Kieselsäure die einzige nicht flüchtige und lösliche Säure war, die hätte vorhanden sein können, und da alles Brom durch das Wasser entfernt war, so hätten irgendwelche Verunreinigungen nur aus anderen Metallen, deren Bromide durch Wasserstoff gleichfalls

¹ Vergl. S. 354.
Z. anorg. Chem. XX.

reduzierbar waren, bestehen können. Diese jedoch hätten, selbst wenn sie in ganz minimalen Spuren vorhanden gewesen wären, einen merklichen Fehler beim Atomgewicht nur dann ausüben können, wenn ihr Äquivalent von dem des Nickels sehr abweichend wäre. Infolgedessen ist die Möglichkeit eines Fehlers nicht sehr groß. Schließlich wurde schon festgestellt, daß wägbare Mengen von Wasserstoff niemals in dem Metall aufgefunden wurden, und wir sind infolgedessen zu der Annahme berechtigt, daß das ausgewaschene schwammförmige Nickel ein einwandfreies Material für die Berechnung des in Frage stehenden Atomgewichtes ist.

Die Frage nach der Reinheit des in den Waschwässern enthaltenen Natriumbromids läßt sich weniger leicht beantworten. Nur eine sorgfältige qualitative und quantitative Analyse der Flüssigkeiten konnte diesen Punkt entscheiden, und eine sorgfältige Prüfung war bei diesen außerordentlich geringen Materialmengen sehr schwierig. Um diese langwierigen Untersuchungen kurz abzu-
thun, sei nur bemerkt, daß sich in den Waschwässern nichts als Natrium, Brom, Nickel und bei einigen früheren Analysen Spuren von Schwefelsäure fanden. Diese letztere Verunreinigung kann während des Verdampfens der Flüssigkeit aus der Luft aufgenommen sein, möglicherweise entstammt sie auch den zur Trocknung von Stickstoff und Luft benutzten Türmen. Bei den späteren Analysen wurde in diesen Türmen keine Schwefelsäure benutzt, und sie fand sich dann auch nicht im Nickelbromid. Da ihre Menge in jedem Falle sehr gering war, so waren wir wohl berechtigt, sie zu vernachlässigen, wie man in der Mathematik unendlich kleine Größen zweiter Ordnung vernachlässigt.

Andererseits waren in dem Waschwasser deutlich wägbare Nickelmengen vorhanden, die nicht vernachlässigt werden durften. Daß hier Nickel und nicht etwa ein neues Metall vorlag, war sicher, denn es gab ein schwarzes Sulfid, ein grünes Sulfat, zeigte mit Kaliumthiokarbonat die charakteristische Orangefärbung und erzeugte eine schön rosa Flammenfärbung, die, wie wir gefunden haben, für Nickelhaloide charakteristisch ist. Da die Nickelsalze weit leichter reduziert werden, als die Kobaltverbindungen (vgl. die folgende Arbeit), so ist es schwieriger, eine zufriedenstellende Flammenprobe in dem ersteren als in dem letzteren Falle zu erhalten. Nur wenn beide Salze und Gas trocken sind und wenn die Verdampfung in der inneren Flamme erfolgt, sind gute Resultate zu erzielen. Wir haben keine Angaben über diese Flammenreaktion des Nickels

in der chemischen Litteratur¹ gefunden, und wir müssen daher annehmen, daß sie sowohl KRÜSS als WINKLER zur Zeit ihrer Kontroverse² unbekannt war.

Es erhebt sich nun die Frage: woher kam dies Nickel? War es als Nickelbromid im Inneren der Natriumbromidkrystalle eingeschlossen, und so vor der Reduktion geschützt, oder wurde es als Hydroxyd aus dem schwammförmigen Metall herausgelöst? Die große Menge des vorhandenen Nickels scheint der ersteren Möglichkeit nicht zu entsprechen; die zweite wurde von Winkler entschieden verneint und auch von KRÜSS nach einigem Zögern entschieden verworfen. Da das Äquivalent des Nickelbromids dem des Natriumbromids sehr nahe kommt (109.3:103) und da die Verunreinigung aus der vorhandenen Menge des Broms gefunden wurde, so hat diese Frage hier keine unmittelbare Bedeutung; nichtsdestoweniger ist es immerhin interessant, eine derartige Streitfrage endgültig zu lösen.

WINKLERS Versuche wurden mit kohärentem, auf der Innenseite einer Platinschale niedergeschlagenem Metall ausgeführt, während KRÜSS seine Versuche mit schwammförmigem Metall in Porzellangefäßen anstellte. Der erstere fand keine Spur irgend einer Substanz in dem Wasser, mit welchem das Nickel digeriert war, während der letztere einen beträchtlichen Rückstand (der wohl zum größten Teil dem Porzellan entstammte) konstatieren konnte, den er ohne weiteres der Anwesenheit eines unbekannten Elementes zuschrieb. Es ist nicht unmöglich, daß trotz der bekannten Beständigkeit der glatten, glänzenden Oberfläche eines mit Nickel plattierten Objektes das schwammförmige, durch Wasserstoff reduzierte Metall leicht oxydiert und aufgelöst werden kann.³ Der in dieser Be-

¹ Vergl. VOGEL, „Spektralanalyse irdischer Stoffe“ S. 246, 262, sowie „Literature of the Spectroscope“, Smithsonian Inst. (1888) S. 299.

² KRÜSS und SCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* (1882) 2, 249. WINKLER, ebenda 4, 17. — KRÜSS beobachtete das Auftreten einer schwach rosa Flammenfärbung beim Erhitzen seines Nickels im Rohrtiegel im Wasserstoff; zugleich fand ein Gewichtsverlust statt. Wenn der Wasserstoff trocken war, und besonders, wenn er, wie das oft der Fall ist, Spuren von HCl enthielt, so können geringe Nickelchloridmengen sublimiert sein und die beschriebene Erscheinung veranlassen haben. KRÜSS schrieb die Färbung dem „Gnomium“ und WINKLER dem Kalium zu. Die Frage ist weiterer Beachtung wert.

³ Es ist eine eigentümliche Erfahrung aus dem Haushalt, daß nickelplattierte Kaltwasserhähne gewöhnlich weniger glänzend als die Warmwasserhähne sind; dieser Unterschied kann der langsamen Einwirkung des kondensierten

ziehung bestehende Unterschied zwischen poliertem Eisen und dem durch Wasserstoff reduzierten Metall ist wohl bekannt. Aus diesem Grunde beweisen WINKLER's Versuche nichts über das Verhalten des fein verteilten Metalles.

Die Stellung des Nickels auf der positiven Seite des Wasserstoffs in der elektrochemischen Reihe lassen erwarten, daß es sich — wenn auch in schwächerem Grade — wie Zink und Eisen verhält.¹

Um diese Frage, soweit sie die vorliegende Arbeit betrifft, zu lösen, sollte durch Versuche festgestellt werden: erstens, ob das reinste Wasser eine Einwirkung auf das reinste Nickel ausübt, und zweitens, ob das so gebildete Hydroxyd in Wasser schwach löslich ist. Zur Entscheidung des ersten Punktes wurde sehr reines reduziertes Nickel tüchtig mit Wasser gewaschen und dann einige zeitlang bei 20° mit immer erneuten Portionen soeben gereinigten Wassers digeriert. In jedem Falle konnte im Filtrat Nickel nachgewiesen werden, sowohl durch Kaliumthiokarbonat, als auch durch Verdampfen zur Trockne. Verschiedene Wiederholungen des Versuches mit anderen Metallproben gaben stets das gleiche Resultat. Es ist wohl möglich, daß eine galvanische Einwirkung die Oxydation beschleunigt, denn das Nickel befand sich natürlicherweise in einer Platinschale. Da die von WINKLER benutzte Platinschale mit Nickel überzogen war, so wurde in diesem Falle das Platin vom Wasser nicht berührt, und so war diese Ursache der beschleunigten Oxydation nicht vorhanden; schon der Unterschied zwischen der blanken Oberfläche und dem feinverteilten Zustande des Metalles ist durchaus hinreichend, um die Differenz in der Geschwindigkeit der Reaktion zu erklären.

Es muß daran erinnert werden, daß KRÜSS bei einem seiner Versuche das Nickel ein Jahr lang auf dem Dampfbade mit Wasser digerierte und dabei einen weißen Rückstand erhielt, der die hauptsächlichste Basis seiner angeführten Entdeckung bildet. Unsere

Wassers auch auf poliertes Nickel zugeschrieben werden. Die größere Neigung des Kobalts zum Rosten läßt sich vielleicht darauf zurückführen, daß das Hydroxyd desselben unmittelbar nach der Lösung in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt wird, wodurch für eine weitere Auflösung und infolgedessen für die Bildung von Hydroxyd Gelegenheit gegeben ist. Beim Nickel schützt eine dünne, beständige Haut von Ni(OH)_2 das Metall, obwohl dessen Löslichkeit vielleicht nicht geringer ist als die des Co(OH)_2 .

¹ Vergl. die Arbeit „Autoxydation“ von R. IHLE (*Zeitschr. phys. Chem.* [1897] 22, 114).

Arbeit zeigt, daß dieser Rückstand nicht nur aufgelöstes Porzellan, sondern auch eine hinreichende Menge Nickel enthalten haben muß, um ein schwarzes Sulfid zu geben, sowie die schwach grüne Farbe und das elektrolysierte Metall, welche KRÜSS soweit auf Irrwege führten.

Da in dem Wasser Säuren nicht vorhanden waren, so ist es klar, daß das Nickel sich in Form von Hydroxyd aufgelöst hat. Bei keinem unserer Versuche mit dem reinsten Metall zeigte die Lösung alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein; es waren also keine Hydroxylionen vorhanden, und das Hydroxyd mußte sich in kolloidaler Form in Lösung befinden. Die alkalische Reaktion, die KRÜSS und WINKLER einigemale beobachteten, muß daher Verunreinigungen zugeschrieben werden, wie auch schon WINKLER richtig vermutete. Es finden sich sicher Spuren von Alkali in einem Nickeloxyd, welches in Glasgefäßen gefällt ist, auch dann, wenn Quecksilberoxyd als Fällungsmittel benutzt wurde.

Nickelhydroxyd, welches durch Alkali gefällt und sorgfältig ausgewaschen ist, besitzt mindestens eine ebenso große Löslichkeit, wie das durch langsame Oxydation des Nickels gebildete Hydroxyd. Bei der Elektrolyse gaben 15 ccm einer derartigen kalten Lösung 0.00062 gr Nickel, während in einer anderen gleichgroßen Portion 0.00057 gr oder etwa 0.04 gr im Liter enthalten waren. Da das Nickel in kolloidaler Form in Lösung geht, so ist die Grenze nicht zu bestimmen; es wurde daher kein weiterer sorgfältiger Versuch gemacht, die genaue Menge festzulegen. Es ist wohl bekannt, daß andere in der Lösung vorhandene Salze diese Art von Löslichkeit stark herabdrücken; doch würde die in dem vorliegenden Falle vorhandene Menge Natriumbromid nicht hinreichen, um irgend einen merklichen Effekt hervorzubringen. Zweifellos ist die Thatsache, daß das Nickelhydroxyd als Kolloid und in nicht bestimmter Menge in Lösung geht, der Grund dafür, daß die Angaben der verschiedenen Autoritäten und Handbücher nicht mit einander übereinstimmen.¹

¹ FINKENER (*Handbuch d. anal. Chemie* von ROSE (6. Aufl.) von FINKENER, 2, 136; BUSSE (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 60); FRESSENIUS (*Quant. Anal.* [1877 bis 1887] 2, 393, 823); ROSCOE und SCHOLEMMER (*A Treatise on Chemistry* [II. Teil] 2, 149); WINKLER (l. c.); KRÜSS (l. c.) u. s. w. Die Temperatur beeinflusst diese Art von Löslichkeit stark, da durch die Wärme das aufgelöste Material wieder koaguliert wird.

Diese Löslichkeit des Nickelhydrats ist die Ursache dafür, daß das Natriumbromid als Silberbromid bestimmt wurde, anstatt einfach das vom Nickel abgegossene Waschwasser einzudampfen und dann den Rückstand zu wägen. Daß dies Verfahren notwendig war, geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Nr. d. Analyse	Gewicht des Nickels	Gewicht des mit Wasser extrahierten und bei 105° getrock. Rückstandes	Gewicht des AgBr	Gew. d. NaBr aus AgBr berechnet	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht
	g	g	g	g	g
6	0.805	0.00330	0.00410	0.00225	0.00105
7	1.488	0.00895	0.01398	0.00767	0.00128
8	0.607	0.00400	0.00568	0.00311	0.00089

Um nachzuweisen, daß dieser große Prozentsatz des nicht-bestimmten Rückstandes der Hauptsache nach aus Nickeloxydhydrat bestand, wurden noch zwei weitere Bestimmungen mit neuem Material ausgeführt. Da für die Berechnung des Atomgewichtes hinreichende Daten vorhanden waren, und da die Zeit drängte, so wurde das angewandte Nickelbromid nicht gewogen. In diesen Analysen wurde gleichfalls das als Hydroxyd gelöste Nickel gewogen.

Gew. des bei 105° getrock. Rückstandes	Gefund. AgBr	Elektrol. gefälltes Ni	Berechn. NaBr	Berechn. Ni(OH) ₂	Berechn. Gesamtgewicht des Rückstandes	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht
	g	g	g	g	g	g
0.00925	0.01405	0.00092	0.00770	0.00146	0.00916	0.00009
0.00480	0.00630	0.00084	0.00345	0.00133	0.00478	0.00002

Außer diesem quantitativen Nachweise, daß der Rückstand nur aus Natriumbromid und Nickelhydroxyd bestand, zeigten auch noch verschiedene qualitative Analysen die Abwesenheit von Kalk, Thonerde, Kieselsäure und sogar von Kali in der von dem reduzierten Nickel abgegossenen Lösung. Wie bereits erwähnt, wurden Spuren von Schwefelsäure nur bei den ersten Proben gefunden.

Im Lichte all dieser Resultate bleibt kein Zweifel, daß die an den direkt gravimetrisch erhaltenen Resultaten angebrachten Korrekturen ihre Berechtigung haben. Es ist klar, daß das Gewicht des Natriumbromids sowohl von dem Nickelbromid als auch von dem aus diesem durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltenen Metall ab-

gezogen werden muß, denn das Salz war in beiden Körpern vorhanden. Andererseits war das Nickelhydroxyd einfach zu vernachlässigen, denn dieser Körper bildete sich erst nach der letzten Wägung. Die zur Reduktion angewendete Temperatur war so niedrig, daß sich Natriumbromid nicht verflüchtigte; wenigstens konnte es nicht in den kälteren Teilen der Reduktionsröhre aufgefunden werden.

Die Analysen 5 und 6 wurden an einem Nickelbromid ausgeführt von dem in der früheren Mitteilung als „II“ bezeichneten Reinheitsgrad; die sämtlichen anderen Versuche wurden mit Material Nr. III ausgeführt, welches nach der Kohlenoxydmethode gewonnen war. Die Überschriften der einzelnen Kolumnen geben die Bedeutung der darunter angeführten Zahlen mit hinreichender Klarheit.

Atomgewicht des Nickels.

Vierte Reihe. — O = 16. — Verhältnis von NiBr_2 :Ni.

Nr. der Analyse	Material	Gewicht des Nickelbromids im Vakuum g	Gewicht des Nickels im Vakuum g	Gewicht des abgezogenen Natriumbromids ¹ g	Korr. Gewicht des Nickelbromids g	Korr. Gewicht des Nickels g	Atomgewicht des Nickels g
1	III.	2.83610	0.76366	0.00285	2.83325	0.76081	58.705
2	III.	3.21908	0.86641	0.00283	3.21625	0.86358	58.696
3	III.	2.31578	0.62431	0.00337	2.31241	0.62094	58.703
4	III.	2.88330	0.77707	0.00377	2.87953	0.77330	58.710
5	II.	2.29843	0.61872	0.00193	2.29650	0.61679	58.719
6	II.	2.99118	0.80497	0.00225	2.98893	0.80272	58.714
7	III.	5.52058	1.48823	0.00767	5.51291	1.48056	58.716
8	IIIa.	2.25280	0.60726	0.00311	2.24969	0.60415	58.710

Mittel: 58.709

Von diesen Resultaten ist das niedrigste 58.696, während das höchste 58.719 ist. Die Abweichung vom Mittel beträgt ± 0.012 . Addiert man die sämtlichen Bestimmungen, so gaben 24.31725 g Nickelbromid 6.52286 g reines ausgewaschenes Nickel und 0.02778 g Natriumbromid (aus 0.0507 g Silberbromid). Diese beiden Gewichte in Verbindung mit der im vorigen Jahre bestimmten Brommenge geben eine vollkommene Analyse des Nickelbromids. Es muß daran

¹ Die Gewichte des Bromsilbers, aus denen das Natriumbromid berechnet wurde, waren 0.00520, 0.00516, 0.00615, 0.00687 und 0.00352 g in Nr. 1, 2, 3, 4 und 5. Die Zahlen für die Analysen Nr. 6, 7 u. 8 sind auf S. 366 angegeben.

erinnert werden, daß 15.51556 g der Haloidverbindung, nach zwei verschiedenen Methoden 11.34985 und 11.34979 g Brom ergaben.

Vollständige Analyse von Nickelbromid.

Nickel	=	26.824 %
Gesamt brom = 73.151 % =	{ {	An Nickel gebundenes Brom = 73.062 „
Gesamtverunreinigung = 0.114 % =		Brom, gefunden in der Ver- unreinigung
		= 0.089 „
		Natrium = 0.025 „
		Summa = 100.000 % ¹

Es ist bereits auseinandergesetzt worden, daß diese Verunreinigung von $\frac{1}{40}$ % Natrium keinen Fehler in der im letzten Jahre publizierten Arbeit ausmachen würde, wenn das „Äquivalent“ des Natriums dem des Nickels gleich wäre. Da es jedoch etwas zu niedrig ist, so wurde damals etwas zu viel Silberbromid erhalten, und das Atomgewicht des Nickels erscheint daher kleiner, als es in Wirklichkeit ist. Nimmt man an, daß der Fehler in der früheren Arbeit ebenso groß war wie in der jetzigen, so muß zur Korrektur 0.015 g zu dem angegebenen Atomgewicht addiert werden. Die Resultate der vier Reihen, die das ganze Ergebnis der vorliegenden Untersuchung darstellen, sind die folgenden. Die Werte *e* und *f* wurden aus den früher erhaltenen Verhältnissen umgerechnet. Sie sind hier wieder aufgeführt, weil in ihnen das Nickelbromid als Konstante und nicht als Basis der Berechnung verwendet ist.

		Atomgewicht von Nickel O = 16.000.
(a)	Vorläufige Bestimmung: 2AgBr : NiBr ₂	[58.695]
(b)	2AgBr : NiBr ₂	58.703
(c)	2Ag : NiBr ₂	58.704
(d)	(NiBr ₂ - Ni) : Ni	58.709
[(e)]	2AgBr : Ni	58.706
[(f)]	2Ag : Ni	58.707
		<hr/> 58.706

¹ Wie bereits bemerkt, enthielten einige der früheren Bestimmungen Schwefelsäure. Da diese beim Mittelwert nicht in Rechnung gezogen ist, so ist die gegebene Summe etwas zu niedrig und täuscht vielleicht durch ihre scheinbare große Genauigkeit. Die Fehlerquelle wurde, sobald sie bemerkt war, eliminiert; wir hatten deshalb kein Mittel, die genaue Menge der Schwefelsäure zu bestimmen; sie war jedoch in jedem Falle so gering, daß sie nur einen zu vernachlässigenden Einfluß auf das Resultat ausüben konnte. Aus einigen Versuchen des Herrn BAXTER ergibt sich mit Sicherheit, daß dieser Fehler in den schlimmsten Fällen 0.005 % nicht überstiegen haben kann, im Mittel aber viel geringer war.

Wenn irgend ein Beweis für die Wahrscheinlichkeit nötig ist, daß dieser mittlere Wert mit ziemlicher Annäherung das wahre Atomgewicht des Nickels darstellt, so mag dieser in der folgenden Übersicht über die älteren Arbeiten gefunden werden. Diese Übersicht ist hinter unsere eigenen Untersuchungen gestellt, damit die älteren Methoden im Lichte der letzteren betrachtet werden können.

Kurze kritische Zusammenstellung der früheren Arbeiten.

Das Atomgewicht von Nickel und Kobalt sind beide Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen, nachdem das Problem zuerst von ROTHOFF im Jahre 1818 in Angriff genommen war. Diese Untersuchungen haben nicht nur zu sehr von einander abweichenden Resultaten geführt, sondern sie haben auch zu einigen interessanten und wichtigen Kontroversen Veranlassung gegeben. Eine chronologische Liste der Arbeiten ist in unseren früheren Mitteilungen¹ enthalten; sie braucht hier nicht wiederholt zu werden. Für die Zwecke einer Kritik ist es besser, die Untersuchungen nach den angewendeten Methoden zu ordnen.

Die direkteste Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Nickels ist offenbar die Reduktion des Nickeloxys; denn auf diese Weise ist sogleich das Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff — die gewöhnliche Grundlage der Atomgewichte — festgestellt. RUSSELL, ZIMMERMANN, MOND, LANGER und QUINCKE, SCHÜTZENBERGER und KRÜSS und SCHMIDT² benutzten diese Methode mit mehr oder weniger Erfolg. Von diesen 5 Untersuchungen wurde die 3. sehr eilig ausgeführt, nur um nachzuweisen, daß als Nickelkarbonyl verflüchtigtes Nickel im wesentlichen dem gewöhnlichen Material ähnlich ist; die 4. Arbeit enthielt nur zwei Bestimmungen, die mit einem Oxyd angestellt waren, welches zweifellos Spuren von Sulfat enthielt; die letzte Arbeit endlich war unzweifelhaft — aus den bereits angeführten Gründen — mit Fehlern behaftet. Wir können daher hier, wo es sich um exakte Kriterien handelt, diese 3 Arbeiten beiseite lassen und nur die sorgfältigeren Untersuchungen von RUSSELL und ZIMMERMANN berücksichtigen.

¹ *Proc. Amer. Acad.* 33, 97, 115. *Z. anorg. Chem.* 16, 167, 362.

	Resultat:
² 1863 RUSSELL (<i>Journ. Chem. Soc.</i> [2] 1, 51)	Ni = 58.743
1886 ZIMMERMANN (<i>Lieb. Ann.</i> 232, 324)	Ni = 58.694
1890 MOND etc. (<i>Journ. Chem. Soc.</i> 57, 753)	Ni = 58.580
1892 SCHÜTZENBERGER (<i>Compt. rend.</i> 114, 1149)	Ni = 58.515
1892 KRÜSS und SCHMIDT (<i>Z. anorg. Chem.</i> 2, 235)	Ni = 57.5 bis 64 (!).

RUSSELL zeigte, daß, wenn die höheren Oxyde von Nickel und Kobalt in einer Atmosphäre, die nicht auf sie einwirkt, erhitzt werden, Sauerstoff entweicht und die Monoxyde zurückbleiben. Sein Material befand sich in einem ROSE-Tiegel von Platin; nach dem Erhitzen der Oxyde im Kohlensäurestrom wurden sie durch Wasserstoff reduziert. Sein Nickeloxydul war von allen fremden Beimengungen sorgfältig befreit, nur nicht von den unangenehmen Verunreinigungen, die aus den Glasgefäßen stammten und zu deren Entfernungen keine Maßregeln getroffen waren.

Ein sorgfältiges Studium dieser Arbeit zeigt, daß dies die bedenklichste Ursache für einen schließlichen Fehler des Resultates war, daß sie jedoch wahrscheinlich zum Teil kompensiert wurde durch das in dem Oxyd okkludierte Gas: wir haben daher guten Grund anzunehmen, daß das Resultat etwas — wenn auch nicht beträchtlich — zu hoch ist.

ZIMMERMANN arbeitete nach derselben Methode wie RUSSELL. Aus 10 außerordentlich gut übereinstimmenden Analysen berechnete er den Wert 58.694¹ für das Atomgewicht des Nickels, der nur wenig niedriger als RUSSELLS Wert (58.743) ist. Die betreffende Arbeit wurde mit großer Sorgfalt ausgeführt und es wurde darauf hingearbeitet, die Okklusion alkalischer Verunreinigungen zu vermeiden, indem das Nickelhydroxyd schließlich mit reinem Quecksilberoxyd gefällt wurde, wodurch Alkali als Fällungsmittel vermieden wurde. Diese Verbesserung verminderte auch die Gefahr, daß der zweite bei RUSSELL auftretende Hauptfehler sich stark bemerkbar machte: gleichzeitig aber wurde eine andere Fehlerquelle eingeführt, die einen Fehler in der entgegengesetzten Richtung bewirken konnte: nämlich die Möglichkeit eines Einschlusses von Quecksilber; es ist daher nicht überraschend, daß hier das Resultat etwas zu niedrig ausgefallen ist. Eine vorurteilsfreie Kritik muß ZIMMERMANN'S Arbeit als die beste unter den älteren Untersuchungen bezeichnen, und es ist für uns daher erfreulich, konstatieren zu können, daß ZIMMERMANN'S Resultate nur 1 „ „ von den unseren abweichen. Die Ursache, daß diese Methode beim Nickel weit bessere Resultate giebt als beim Kobalt, ist offenbar darin zu suchen, daß das Kobaltoxydul so außerordentlich leicht in eine höhere Oxydationstufe übergeht.

¹ KRÜSS und AINSWORTH, die die Resultate nach ZIMMERMANN'S Tode publizierten, unterließen die Redaktion auf den leeren Raum. Diese Korrektur ist oben angebracht.

Es ist möglich, daß sowohl RUSSELL's als auch ZIMMERMANN's Arbeit noch mit einem kleinen Fehler behaftet sind, der auf das im Nickel okkludierte Wasserstoffgas zurückzuführen ist; jedenfalls ist es jetzt unmöglich, den dadurch bedingten Fehler abzuschätzen, da der betreffende Vorgang sehr unregelmäßig verläuft.

Es ist vorteilhaft, fünf weitere Untersuchungen, die in den Jahren 1857—1871 erschienen, abermals zusammenzufassen.¹ Bei unserer jetzigen Kenntnis über die mögliche Genauigkeit quantitativer Arbeiten können diese Untersuchungen mit wenigen Worten erledigt werden. MARIGNAC zeigte, daß SCHNEIDERS Oxalat Verunreinigungen enthielt, und SCHNEIDER wies nach, daß MARIGNAC's Chlorid kaum gleichzeitig wasserfrei und frei von Oxyd sein konnte. Unsere eigenen Erfahrungen bestätigen diese beiden Einwände.

Da DUMAS das Chlor nicht mit Genauigkeit bestimmt, so fallen seine Chloridanalysen natürlich ohne weiteres aus, selbst wenn man annehmen sollte, daß das Chlorid an sich rein war. SOMMARUGA fällte aus Kaliumnickelsulfat die Schwefelsäure mit BaCl_2 , eine Methode, die jetzt nur noch für rohe Untersuchungen als hinreichend genau angesehen werden kann.

LEES Arbeit war außerordentlich genau in anbetracht der geringen, von ihm benutzten Materialmengen; aber diese Quantitäten waren so mikroskopisch und seine Verbindungen so kompliziert, daß man nicht hätte erwarten dürfen, ohne eine gänzliche Abänderung seiner Methode seinen Fehler von 1% zu verringern.

Zu derselben Zeit erschien eine andere Arbeit von RUSSELL, die ebenso sorgfältig ausgearbeitet war, wie die frühere Untersuchung, die aber nach einer weniger guten Methode ausgeführt war. Es wurde der Wasserstoff gemessen, der bei der Einwirkung von Nickel auf Chlorwasserstoffsäure sich bildet. Es kommen viele Unsicherheiten zusammen, welche diese Methode ziemlich wertlos machen, so daß dem Resultat (58.77?) nicht viel Gewicht beizulegen ist.

Drei Chemiker, MARIGNAC, BAUBIGNY und SCHÜTZENBERGER,²

	Ni =	
¹ 1857 SCHNEIDER (<i>Pogg. Ann.</i> 101, 387; 107, 616)	58.07.	
1858 MARIGNAC (<i>Arch. Sc. Nat. [nouv. sér.]</i> 1, 375)	58.90.	
1860 DUMAS (<i>Lieb. Ann.</i> 113, 25)	59.02.	
1866 SOMMARUGA (<i>Sitzungsber. Wien. Akad.</i> 54 [2], 50)	58.03.	
1871 LEE (<i>Amer. Journ. Sc.</i> [3] 2, 44)	58.01.	
		Größte Diff. v. Mittel
1858 MARIGNAC (<i>Arch. Sc. Nat. (nouv. sér.)</i> 1, 374)	Ni = 58.70	± 0.15.
1883 BAUBIGNY (<i>Compt. rend.</i> 97, 951)	Ni = 58.73	± 0.002.
1892 SCHÜTZENBERGER (<i>Compt. rend.</i> 114, 1149)	Ni = 58.65	± 0.075.

haben in drei verschiedenen Jahrzehnten der Lösung der Frage nach dem Atomgewicht des Nickels durch quantitatives Verglühen von Nickelsulfat zu lösen versucht. Die drei Untersuchungen stimmten ziemlich gut auf einen mittleren Wert von 58.71¹ überein, dem BAUBIGNY's Resultat bei weitem am nächsten kommt. Die benutzte Methode involviert zwei Fehler, die sich nahezu wieder aufheben; das Sulfat hat einerseits Neigung, Wasser zurückzuhalten, andererseits enthält das Oxyd stets Schwefelsäure. Aus diesem Grunde erhält man Werte, die der Wahrheit sehr nahe kommen.² Hier haben wir wieder eine Stütze für den Schluß, daß der in Frage stehende Wert nicht weit von 58.7 entfernt liegen kann.

Es sind nunmehr die sämtlichen publizierten Arbeiten aufgeführt, mit Ausnahme einiger sehr früh liegender von ROTHOFF, ERDMANN und MARCHAND und DEVILLE³ (die nur vorübergehend Erwähnung finden können) und der neueren Untersuchungen von WINKLER. KRÜSS' in falsche Bahnen gelenkte Untersuchung ist durch WINKLERs richtige, aber schonungslose Kritik⁴ und in dem experimentellen Teil dieser Mitteilung hinreichend besprochen. Die einzigen von WINKLER nicht berücksichtigten Punkte: die rosa Flammenfärbung und die Löslichkeit des Nickelhydrats sind auf den vorhergehenden Seiten klargelegt worden.

Die Arbeit WINKLERs ist von einer überraschenden Vielseitigkeit und Scharfsinnigkeit der Methoden; sie überrascht aber leider ebenso sehr durch die großen Abweichungen der Resultate, die ca. 1% betragen. Seine erste Untersuchung,⁵ die sich auf die Reduktion von Natriumgoldchlorid gründet, giebt den außerordentlich hohen Wert 59.45, der offenbar falsch ist. WINKLER selbst berücksichtigt diesen Wert in der Diskussion⁶ nicht, so daß von einer weiteren Besprechung abgesehen werden kann.

Zwei spätere Untersuchungen von WINKLER, die vor einigen Jahren ausgeführt wurden, gaben niedrigere Resultate, die mehr befriedigen. Bei seiner ersten Revision wog er das Nickel, verwandelte es in Chlorid und bestimmte das in letzterem enthaltene

¹ CLARKE, *Recalculation*, Anfang S. 302.

² Vergl. „A Table of Atomic Weights“, *Amer. Chem. Journ.* (1898) 20, 547—548.

³ Vergl. CLARKE, *Recalculation*, S. 291.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 4, 10.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* (1867) 6, 18 Ni = 59.45 (CLARKE).

⁶ *Z. anorg. Chem.* 4, 10; S. 1.

Chlor gravimetrisch und titrimetrisch.¹ Er richtete seine Arbeitsweise so ein, daß die Anwendung von Alkalien vermieden wurde; aber bestrebt, die eine Fehlerquelle zu umgehen, erschloß er andere, nicht unbedenkliche. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß das bei 50° getrocknete, an der Platinschale haftende Nickel frei von Verunreinigungen gewesen sei, wie wir bereits im experimentellen Teil dieser Mitteilung nachgewiesen haben. In der That giebt WINKLER in einer späteren Publikation zu,² daß die Elektrolyse von Kobalt weitaus nicht so genau ist, wie er zeitweilig vermutet hatte. Die Angabe über die saure Reaktion der Chloride dieser Metalle würde viel bezeichnender gewesen sein, wenn der Indikator genannt wäre, denn die Salze zerstören die Färbung des Phenolphthaleins nur, weil sie die Hydroxylionen aus der Lösung entfernen. Beide Chloride sind gegen Methylorange völlig neutral. Ein Chlorverlust während des Trocknens der beiden Chloride würde das beobachtete Atomgewicht natürlich erhöht haben, und wenn auch beim Nickel der Verlust so gering war, daß nicht einmal eine sichtbare Trübung hervorgebracht wurde, so ist doch kein Beweis erbracht worden, daß kein Verlust stattgefunden hat. Beim Kobalt veranlaßte „eine gewisse, aber so schwache Trübung, daß die Lösung, wie man zu sagen pflegt, nicht ‚blank‘ erschien“, einen Verlust von 1 % des Materiales, und es ist sehr wohl möglich, daß eine geringere, aber immerhin wesentliche Menge von basischem Salz sich auch beim Nickel bildete, die sich aber der Beobachtung entzog. Unsere eigenen Erfahrungen mit den Haloidverbindungen der beiden Metalle bringen uns zu der Überzeugung, daß es ganz unmöglich ist, sie in reinem, trockenem Zustande durch Trockendampfen an feuchter Luft zu erhalten. Wenn wir uns nun zu der Bestimmung des Chlors in den beiden Substanzen wenden, so finden wir andere Fehlerquellen. Bei der gravimetrischen Methode war nicht Rücksicht genommen auf die Löslichkeit des Silberchlorids, und es müssen beim Auswaschen mit der heißen, verdünnten Salpetersäure, die als Waschwasser benutzt wurde, einige Milligramm verloren gegangen sein. Man ist auch überrascht, zu finden, daß die veraltete Methode, das Filter zu verbrennen, benutzt wurde, an Stelle der vollkommenen Gooch'schen Vorrichtung. Bei der volumetrischen Bestimmung wurde wieder die Löslichkeit des Silberchlorids nicht berücksichtigt,

¹ Z. anorg. Chem. (1898) 4, 10.

² Z. anorg. Chem. 8, 4.

obgleich diese bei der VOLHARD'schen Methode¹ einen beträchtlichen Fehler hervorruft. Es ist mir überraschend gewesen, daß ein so bedeutender Chemiker hier volumetrische Methoden anwendet, denn es ist doch angenommen, daß es auf diesem Wege sehr schwierig ist, absolut exakte Resultate zu erzielen. In unserem Laboratorium wird die Bürette überhaupt nur dann angewendet, wenn wenigstens 99% des Materiales durch Wägung bestimmt sind; dann werden nur wenige Cubikcentimeter einer sehr verdünnten Lösung hinzugefügt, um den letzten Bruchteil festzustellen. Es ist klar, daß fast alle erwähnten Umstände bewirken, daß WINKLER's Resultat zu hoch wird.

Einige merkwürdige Versehen zeigen sich bei der Berechnung der Resultate; z. B. vergleicht WINKLER an einer Stelle 0.1662 g Nickel mit 0.6079206 g Silber. Die geringe Menge des Nickels war in einer großen Platinschale niedergeschlagen worden, und sicherlich konnte das Gewicht nicht genauer als auf 0.1 mg bestimmt werden; es sind daher mindestens 3 Dezimalen des angeführten Silbergewichtes überflüssig, sogar wenn eine Titerflüssigkeit hätte dargestellt werden können mit einem Fehler von nur 1:6000000. Es ist vielleicht auch gut, zu bemerken, daß die schließlichen Resultate, die beim Kobalt von 59.5996—59.7480 (O=15.96) schwanken, mit 4 Dezimalen angegeben sind.

Während eine Revision dieser Arbeit notwendig ist, um zu erklären, weshalb die Resultate zu hoch ausgefallen sind, sollte man keine zu scharfe Kritik üben, da WINKLER in einer ganz kürzlich erschienenen Mitteilung² sowohl sie als auch eine spätere Untersuchung über Kobalt³ selbst verwirft. In dieser neuen Arbeit spricht er die Ansicht aus, daß eine Reihe von Bestimmungen, die nach einer sehr scharfsinnigen Methode nach manchen fruchtlosen Versuchen in anderer Richtung im Jahre 1894 ausgeführt waren, Zutrauen verdienen. Wir müssen an diese letzte Arbeit also mit großer Sorgfalt herantreten.⁴

Augenscheinlich sind manche Umstände, die die ältere Untersuchung unzuverlässig machen, aus der neueren Arbeit eliminiert. Das

¹ *Proc. Amer. Acad.* 26, 34; 29, 67.

² *Z. anorg. Chem.* (1898) 17, 236.

³ *Z. anorg. Chem.* 4, 462.

⁴ 1894 (1895) WINKLER *Z. anorg. Chem.* 8, 1, 291 Ni=58.85. Man muß im Auge behalten, daß WINKLER stets die Zahlen auf O=15.96 bezieht. Seine Werte sind alle auf die neuere Einheit (O=16.000) umgerechnet worden.

Nickel wurde aus der Platinschale entfernt und später in Wasserstoff erhitzt; die Löslichkeit des Silberchlorids kommt nicht mehr in Frage. Andererseits ist leider die Anwendung volumetrischer Methoden und der Zahlenmißbrauch beibehalten und außerdem kommen aber Fehlerquellen hinzu, die nicht in der älteren Arbeit vorhanden waren. Die geistreich durchdachte Methode war folgende: Reines Jod wirkte auf reines Nickel ein, und der Jodüberschuß wurde mit Natriumthiosulfat zurückgemessen. Viele Lehrbücher der Titrieranalyse bezeichnen die Jodometrie als eine der genauesten titrimetrischen Methoden, einfach deswegen, weil der Endpunkt sehr scharf zu erkennen ist. In Wirklichkeit aber wird sie wegen der Unbeständigkeit der dazu benutzten Lösungen für sehr genaue Arbeiten selbst unter den besten Verhältnissen nicht brauchbar sein. Wenn das Jod 24 Stunden nach dem Abwägen und vor der Titration in Lösung bleiben muß, und wenn diese Verhältnisse noch komplizierter werden durch die Gegenwart eines Metalles, das unter Mitwirkung der Luft in geringem Maße sogar auf reines Wasser einwirken kann, so kann man kaum behaupten, daß sehr günstige Bedingungen vorliegen. Man ist in der That überrascht, daß WINKLER's Resultate so nahe an die ZIMMERMANN'schen herankommen, wie dies wirklich der Fall ist, und diese Übereinstimmung ist ein Beweis für die große Geschicklichkeit, mit der WINKLER arbeitete. Kurz gesagt, vom Standpunkt der gewöhnlichen analytischen Arbeit ist WINKLER's letzte Untersuchung bewundernswert, während sie vom Standpunkt der Atomgewichtsbestimmung aus gesehen als nicht zulässig erscheinen kann. Um WINKLER nicht zu nahe zu treten, muß noch hinzugefügt werden, daß er selbst diese Sache so auffaßt.¹ Man braucht nicht bei den möglichen Ungenauigkeiten zu bleiben; denn WINKLER selbst hat die nötigen Daten herbeigeschafft, um den Fehler seiner Methode abschätzen zu können. In einer kurzen Arbeit benutzt er die gleiche Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Eisens, und er fand hierfür die Zahl 56.174, wenn $O = 16.000$.²

Nun kann nach den ziemlich sicheren Arbeiten von BERZELIUS, ERDMANN und MARCHAND, SVANBERG und NORLIN und MAUMENÉ das Atomgewicht des Eisens nicht weit von 56.02 entfernt liegen, und es giebt auch keinen Grund, der ernsthaft dagegen

¹ *Z. anorg. Chem.* 17, 239.

² *Z. anorg. Chem.* 8, 291.

sprache.¹ WINKLER's Methode für Eisen gab nun ein Resultat, welches 0.275%² zu hoch ist; man darf wohl daher schliessen, daß der Fehler beim Nickel von ähnlicher Größenordnung ist. Führt man eine entsprechende Rechnung aus, so kommt das korrigierte WINKLER'sche Resultat sehr nahe an die von ZIMMERMANN und von uns gefundenen Werte heran.³

WINKLER's korrigierter Wert . .	58.69.
ZIMMERMANN's „ . .	58.694.
RICHARDS und CUSHMAN's „ . .	58.706.
<hr/>	
Mittel:	58.70.

Dieser Vergleich ist wegen der bestehenden geringen Unsicherheit in dem Atomgewicht des Eisens, sowie wegen der Möglichkeit, daß es sich etwas anders gegen Jod verhält, als das Nickel, nicht so bezeichnend, als er es zu sein scheint; jedenfalls aber spricht er nicht gegen unseren Wert für das Atomgewicht des Nickels. Es ist von Interesse, zu konstatieren, daß CLARKE's mathematische Methode, nach der er unter den älteren Werten wählte, zu der Zahl 58.687 führte.

WINKLER's sechste und letzte Arbeit über diesen Gegenstand erschien erst im letzten Sommer, als die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Untersuchung bereits beendet war.⁴ Er macht in jener Publikation freundlichst auf einige mögliche Fehlerquellen und Lücken unserer früheren Arbeit aufmerksam. In einer folgenden Mitteilung über Kobalt wird es klar werden, daß wir schon diese Einwendungen beachtet und ohne Wichtigkeit gefunden haben.

¹ CLARKE's „Neuberechnung“, S. 289. Das Atomgewicht des Eisens wird jetzt in diesem Laboratorium weiter studiert.

² Es ist möglich, daß ein geringer Bruchteil dieses Fehlers darauf zurückzuführen ist, daß die Reduktion auf den leeren Raum, die den schließlichen Wert um etwa 0.01 % beeinflusst, nicht vorgenommen ist. Vielleicht ist diese Korrektur angebracht, jedenfalls findet man keine Andeutung darüber.

³ Herr Baxter lenkte zuerst unsere Aufmerksamkeit auf diese Übereinstimmung.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 17, 236.

Cambridge, Mass., 22. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1899.



Referate 1899.

Das Messen kleiner Gasdrucke, von C. F. BRUSH. (*Am. Assoc. for the Advancement of Sc.*, 12. August 1897. Separatabdruck. 9 Seiten und eine Fig.-Tafel.)

Die Übertragung strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken, von C. F. BRUSH. (*Am. Assoc. for the Advancement of Sc.*, 10. August 1897. Separatabdruck. 11 Seiten und 10 Fig.-Tafeln.)

Über das Drehungsvermögen aktiver Elektrolyte in verdünnten, wässerigen Lösungen, von E. RIMBACH. (*Z. phys. Chem.* 28, 251—256.)

Beiträge zur Kenntnis der Volumen- und Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeiten bei der Absorption von Gasen, von E. ALMÉN. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898], 735—759.)

Der Absorptions-Dilatationskoeffizient für verschiedene Gase und verschiedene Lösungsmittel wird bestimmt. Der Absorptions-Dilatationskoeffizient ist, nach K. ÅNGSTRÖM, die durch eine Volumeneinheit Gas bei 0° und 760 mm Druck verursachte Volumenzunahme. Untersuchte Gase: NH_3 , SO_2 , CH_4 , N_2 , CO_2 ; verwendete Lösungsmittel: Wasser, Äthylalkohol, Äther, Mischungen von Alkohol und Wasser. Verf. berechnet auch den „Absorptions-Dilatationskoeffizient“ für gelöste Salze, unter der Voraussetzung, daß das Salz vor der Auflösung als Gas von leicht zu berechnendem Volumen vorhanden wäre und zeigt, daß man Zahlen von derselben Größenordnung wie für Gase erhält. *Palmaer.*

Über die Ursache des Zurückhaltens und Wiederabgebens von durch Metalloxyde occludierten Gasen, von Th. W. RICHARDS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 33, 399—426 [1898] Separatabdruck.)

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdrucke und kritische Drucke von Gemengen, von J. P. KUENEN und W. G. ROBSON. (*Z. phys. Chem.* 28, 342—365.)

Siedepunktskurven, von E. F. THAYER. (*The Journ. of Physical Chem.* 3, 36—40.)

Die Arbeit behandelt die Siedepunktskurven einiger Flüssigkeitsgemische (Chloroform-Alkohol; Chloroform-Aceton; Benzol-Alkohol) — Be-

...über welche erfahrungsgemäß immer noch viel Unklarheit herrscht, obwohl sie von großer praktischer Wichtigkeit und schon längst genügend durchgearbeitet sind. *F. W. Küster.*

Über das Wesen des osmotischen Druckes, von F. BARNWATER. (*Z. phys. Chem.* 28, 115—144.)

Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes, von K. SCHREBER. (*Z. phys. Chem.* 28, 79—95.)

Über den osmotischen Druck einiger ätherischer Lösungen und seine Beziehung zum BOYLE-VANT HOFF'schen Gesetz, von H. M. GOODWIN und G. K. BURGERS. (*Z. phys. Chem.* 28, 99—114.)

Die sehr sorgfältig durchgeführte Arbeit führte zu dem interessanten und wertvollen Resultate, daß sich Naphtalin, Benzophenon und Diphenylamin in ätherischer Lösung wie leicht kondensierbare Gase verhalten. Azobenzol hingegen verhält sich wie ein Normalgas. *F. W. Küster.*

Die natürlichen Färbungen der Mineralien, von K. v. KRAATZ-KOSCHLAU und L. WÖHLER. (*Tschermaks Mitt.* 18, 304—333.)

Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten, von R. SCHENCK. (*Z. phys. Chem.* 28, 280—288.)

Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, spendoracemische Mischkrystalle und inaktive Konglomerate, von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 537—541.)

Über die deutliche Analogie zwischen den Eigenschaften von Hydrat und reinem Wasser, von BOGORODZKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 338.)

Über die Zusammenwirkung des festen Glycerins mit Schnee, von FLAWITZKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 339.)

Es wurden bei der Mischung die niedrigsten Temperaturen erhalten, wenn die Zusammensetzung des Gemisches 61 $\frac{1}{100}$, 61.16 $\frac{1}{100}$ und 63 $\frac{1}{100}$ Glycerin entsprach; daraus schließt der Verf., daß Glycerin eine Verbindung mit Wasser $C_3H_8O_3 \cdot 3H_2O$ (63.03 $\frac{1}{100}$ $C_3H_8O_3$) bildet (!).

B. Kuriloff.

Eine Methode, die spezifische Wärme der Lösungen zu bestimmen, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 353 bis 355.) — **Über die Bestimmung der spezifischen Wärme der Salzlösungen nach Methode von D. KONOWALOFF**, von E. BYRON. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 355—66.)

Man bestimmt zuerst im Wasserkalorimeter die Wärmetönung bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser. Es wurde dann dasselbe Verfahren wiederholt, wenn man anstatt Wasser ins Kalorimeter eine zu untersuchende Lösung nimmt. Für die Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wurde eine passende (und nach Meinung des Ref. sehr zweckmäßige) Vorrichtung konstruiert.

Es sind folgende Zahlen für die spezifische Wärme erhalten:

$\text{KCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	C	Mittler. Fehl.
$n = 200$ Tempdiff.	0.9736	0.0006
400	0.9853	0.0004
800	0.9931	0.0003
1600	0.9964	0.0005
$\text{NaCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
200	0.9798	0.0005
400	0.9887	0.0005
800	0.9937	0.0003
$\text{KNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
200	0.9967	0.0010
400	0.9837	0.0006
800	0.9913	0.0006
$\text{NaNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
200	0.9758	0.0004
400	0.9869	0.0006
800	0.9928	0.0004
1600	0.9957	0.0004

B. Kuriloff.

Tafel der Atomgewichte, von TH. W. RICHARDS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 33, 293—302 [1898] Separatabdruck.)

Die in der Tafel aufgeführten Atomgewichte sind sachgemäß auf Sauerstoff gleich 16 bezogen.

F. W. Küster.

Über eine einfache Beziehung, die das Molekulargewicht von Flüssigkeiten als Funktionen ihrer Dichten und ihrer kritischen Konstanten ausdrückt, von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 128, 606—609.)

Wie schon viele andere Autoren vor ihm, kommt der Verf. zu dem Schluß, daß die große Mehrzahl der Substanzen im gasförmigen und flüssigen Zustande identische Moleküle haben.

F. W. Küster.

Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine, von K. SCHWARZSCHILD. (*Phot. Corr.* 1899, 109—112.)

Es waren schon mehrfach Abweichungen von dem BUNSEN-ROSCOE'schen Gesetz gefunden worden, das von anderer Seite (durch A. SCHELLEN) aber auch wieder bestätigt worden war. Bei Sternphotographien mit SCHLEISSNER'schen Bromsilbergelatine-Platten war der Verf. zu dem Schlusse gekommen: Lichtquellen verschiedener Intensität J ergeben bei verschiedenen Expositionszeiten A dieselbe Schwärzung, wenn die Produkte $J A^{0.86}$ gleich sind. Dieser Satz fand nun seine Bestätigung, als Benzinflammen von verschiedenem Abstände mit Hilfe derselben Platten photographiert wurden: ein augenscheinlich sehr beachtenswertes Ergebnis.

F. W. Küster.

Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes, von R. ABEGG. (*Archiv f. wissensch. Photogr.* 1, 15—19.)

Zahlreiche Versuche von EDER, ABNEY u. a. haben erwiesen, daß die

Entwickelbarkeit des latenten Bildes notwendig an das Vorhandensein von Silberkeimen gebunden ist; es liegt somit nahe anzunehmen, daß diese Silberkeime bereits durch das Licht gebildet werden, statt erst durch den Entwickler, wie dies die Subhaloidtheorie thun muß. Eine sehr zu Gunsten der Silberkeimtheorie sprechende Thatsache hat Verf. aufgefunden: Durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure verschwindet der entwickelbare Lichteindruck nahezu vollständig. Die Entwickelbarkeit einer direkt nach der Exposition ausfixierten Platte steht mit der Silberkeimtheorie in bestem Einklang. Der Reifungsprozeß der Gelatineplatten, welcher die Lichtempfindlichkeit der Emulsion bedeutend erhöht, erklärt sich durch die Bildung von Silberkeimen infolge einer Reduktionswirkung der Gelatine; bei Kollodiumemulsionen ist eine Reifungserscheinung nicht bekannt.

Schaum.

Das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln, von L. KAHLENBERG und A. T. LINCOLN. (*The Journ. of Physical Chem.* 3, 12—35.)

Über das Verhältnis der Spannung, des elektrischen Stromes und der Stärke der Strahlung der Spektren reiner Gase in Vakuumröhren, von E. S. FERRY. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 189—198.)

Palmaer.

Über die Leitfähigkeit der Lösungen von Ammoniumnitrat in Ammoniak, von SCHRÖDER. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 333—334.)

Der Verf. giebt folgende Werte für die Leitfähigkeit der „DIVER'schen“ Flüssigkeit bei den verschiedenen Konzentrationen:

t	% NH_4NO_3	Spez. Gew.	v	μ
18°	12.25	0.6971	936.8	110.6
17.8°	18.75	0.7285	587.0	100.8
17.8°	26.20	0.7865	388.3	83.17

B. Kuriloff.

Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden, von W. PALMAER. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 761—789; *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 257 bis 279 [1899].)

Verf. hat früher (*Bihang till Svenska Vet. Akad. Handl.* Bd. 23, Abteilung II [Stockholm 1898]; *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 265 [1898]) auf elektrometrischem Wege nachgewiesen, daß bei den sogen. Tropfelektroden in der Nähe der Stelle, wo die Tröpfchen gebildet werden, die Lösung an Quecksilbersalz während des Tropfens ärmer, in der Nähe der unteren betropften Oberfläche aber reicher wird, wenn die Konzentration nicht gar zu gering ist, was eine Bestätigung der NERNST'schen Theorie der Tropfelektroden bedeutete. Bei diesen Versuchen wurde eine $\frac{1}{10}$ gesättigte wässrige Lösung von Kalomel verwendet. Die Resultate der neuen Versuche werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Durch rein chemische Mittel sind die von NERNST vorhergesagten Konzentrationsveränderungen bei Tropfelektroden nachgewiesen worden. Es ist dies er-

reicht worden durch Anwendung eines Strahlrohres, das 102 Quecksilberstrahlen statt eines giebt und durch Auspressen des Quecksilbers unter einem Drucke von 5 Atm. Hierbei treten in 0.0005 normaler Merkuronitratlösung bedeutende Konzentrationsänderungen auf, die mittels H_2S und Indigo bestimmt werden können. 2. Hierdurch ist auch zum ersten Mal durch rein chemische Mittel das Übertreten von Ionen bei Berührung eines Metalles mit einem Elektrolyten ohne Schließung eines äußeren Stromkreises nachgewiesen worden. 3. Die Versuche eignen sich dazu, bei der Vorlesung nicht nur die Wirkungsart der Tropfelektroden zu demonstrieren, sondern auch die NERNST'sche Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes im allgemeinen, deren einfache und direkte Konsequenz diese Konzentrationsänderungen darstellen. 4. Während einer Vorlesung können, mit Hilfe der hier beschriebenen Methode, jedoch nur die Änderungen der Hg-Konzentrationen nachgewiesen werden, während für die Bestimmung des Nitratgehaltes eine ziemlich umständliche Analyse erforderlich ist. 5. Die benutzten analytischen Methoden dürften, nachdem die Zusammensetzung der verwendeten Quecksilberlösungen möglichst genau ermittelt worden ist, dazu dienen können, die Frage zu lösen, wie sich die prozentischen Änderungen der Hg- und NO_3 -Konzentrationen genau verhalten und dadurch zur Kenntnis der Konstitution verdünnter Quecksilberlösungen beitragen. 6. Die bisher beschriebenen Versuche liefern keinen entscheidenden Beweis gegen die WARBURG'sche Theorie der elektrokapillaren Phänomene.

Palmaer.

Über Tropfelektroden, von G. MEYER. (*Wied. Ann.* 67, 433—438.)

Die Kontaktpotentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissoziation geschmolzener Salze, von C. M. C. GORDON. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 302—312.)

Messungen an Konzentrationsketten mit Silberelektroden in geschmolzenen Gemischen der Nitate des Silbers, Kaliums und Natriums ergaben, daß Silbernitrat schon bei 236° sehr weitgehend ionisiert ist, nämlich zu 0.69 % in 50 %iger Lösung und zu 50 % in 100 %iger Lösung. Dies sind in der That überraschend hohe Werte, die mit der guten Leitfähigkeit geschmolzener Salze in Übereinstimmung sind.

F. W. Küster.

Einige elektrochemische und thermochemische Beziehungen von Zink- und Kadmiumamalgamen, von TH. W. RICHARDS und G. N. LEWIS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 34, 87—99 [1898]. Separat-Abdruck.)

Ein Beitrag zur Theorie der aus Blei und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt bestehenden galvanischen Kombinationen, die gewöhnlich Akkumulatoren genannt werden, von JOHN G. A. RHODIN. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 397—403.)

Palmaer.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, von S. ARRHENIUS. (*Bihang. till Vet. Akad. Handl.* Bd. 24, Abteilung II, Nr. 2 [Stockholm 1898] 23 Seiten; *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 317—335 [1899].)

Verf. geht davon aus, daß nach den Messungen von OSTWALD und SPOHR die Inversion des Rohrzuckers in konzentrierteren Zuckerlösungen schneller verläuft, als berechnet wurde; für die Änderungen der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit (ρ) mit der Konzentration (p Gramm Zucker pro 100 ccm) berechnet Verf. die Formel:

$$\rho = 18.16 (1 + 0.0126 p) \text{ nach OSTWALD's Messungen;}$$

$$\rho = 19.26 (1 + 0.0131 p) \text{ „ SPOHR's „}$$

In derselben Weise ändert sich nun aber der osmotische Druck der Zuckerlösungen mit der Konzentration; aus den Versuchen ABEGG's berechnet Verf. für die Gefrierpunktserniedrigung pro Grammmolekül die Formel:

$$G : p = 0.0541 (1 + 0.0132 p),$$

wo G die dem osmotischen Druck sehr annähernd proportionale Gefrierpunktserniedrigung und p wie oben die Konzentration bedeutet. Verf. schließt hiernach, daß die Inversionsgeschwindigkeit in der That proportional dem osmotischen Druck des Rohrzuckers ist, und zwar, wie die detaillierte Rechnung ergibt, innerhalb der Versuchsfehler in aller Strenge bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen.

„Dieser Umstand dürfte mehr wie irgend ein anderer die fundamentale Bedeutung des osmotischen Druckes, welche von VAN'T HOFF richtig erkannt worden ist. in späteren Zeiten aber besonders bei der mathematischen Behandlung durch die Anwendung der Konzentration als Hauptfaktor zur Seite gedrängt worden ist, hervorheben. Denn nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit dem osmotischen Druck proportional ist, so muß dieser auch in die Gleichgewichtsgleichung eintreten. Wenn also eine chemische Gleichung lautet:

$$m_a A + m_b B + m_d D + \dots = m_e E + m_f F + m_g G + \dots,$$

so gilt auch anstatt der alten GULDBERG-WAAGE'schen Gleichung:

$$C_a^{m_a} \cdot C_b^{m_b} \cdot C_d^{m_d} \dots = C_e^{m_e} \cdot C_f^{m_f} \cdot C_g^{m_g} \dots K,$$

worin C_a , C_b u. s. w. die Konzentrationen der Stoffe A , B u. s. w. bedeuten, und K eine Konstante ist, folgende modifizierte GULDBERG-WAAGE'sche Gleichung:

$$P_a^{m_a} \cdot P_b^{m_b} \cdot P_d^{m_d} \dots = P_e^{m_e} \cdot P_f^{m_f} \cdot P_g^{m_g} \dots K_1,$$

worin P_a , P_b u. s. w. die osmotischen Partialdrucke, welche z. B. durch Diffusionsversuche gesondert gemessen werden können, vorstellen. Für den Fall des Gleichgewichtes eines gasförmigen Systems bedeuten die P die gewöhnlichen Partialdrucke. Daß diese Gleichung gelten muß, geht ja direkt aus dem Umstande hervor, daß das Gleichgewicht dadurch charakterisiert ist, daß die beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufen-

den Reaktionen gleich viel Stoff produzieren, was durch die Gleichsetzung der beiden Glieder dargestellt wird.“

Es handelt sich also um eine sehr wichtige Änderung eines Grundgesetzes der Chemie, des Massenwirkungsgesetzes. Es soll heißen: die bei einer chemischen Reaktion pro Zeiteinheit umgesetzte Menge ist proportional dem osmotischen Druck jeder reagierenden Molekulgattung. Es wird daher der Name Druckwirkungsgesetz vorgeschlagen.

Verf. bemerkt zuerst, daß VAN'T HOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 500) beim Ableiten des Gesetzes der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der halbdurchlässigen Wände in der That zu demselben Resultat gelangte, weil aber der osmotische Druck der Konzentration proportional ist, daraus das Massenwirkungsgesetz ableitete.

Verf. begründet das Druckwirkungsgesetz in zwei Wegen, wovon der eine kurz wiedergegeben werden mag. Der osmotische Druck ist ja nach der kinetischen Anschauung proportional der Zahl der Stöße in der Zeiteinheit gegen die Wand, die die Zuckerlösung begrenzt, um am obigen Beispiel festzuhalten. Dann wird auch die Zahl der Zusammenstöße zwischen (aktiven) Rohrzuckermolekülen und Wasserstoffionen in der Lösung proportional dem osmotischen Druck werden, und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Verf. diskutiert die Resultate der Messungen vieler Reaktionsgeschwindigkeiten, welche von dem Massenwirkungsgesetze abweichen und zeigt, daß mehrere, namentlich die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdkörpern, wahrscheinlich vom neuen Gesichtspunkte erklärt werden können. Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom OSTWALD'schen Gesetz lassen sich aber dennoch nicht erklären. Ein kurzes Referat dieser interessanten Auseinandersetzungen ist nicht möglich.

Verf. weist zuletzt die Einwendungen COHEN's und VAN LAAR's gegen die Formel für den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ zurück. COHEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 25, 43 [1898]) bezweifelt die Richtigkeit dieser Formel, weil der nach derselben berechnete Dissoziationsgrad für Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemische nicht mit dem aus Inversionsversuchen berechneten übereinstimmt. „Man könnte ebenso gut schließen, daß, nachdem bei einer Temperaturerhöhung von 5° die Inversionsgeschwindigkeit verdoppelt wird, auch der Dissoziationsgrad der benutzten Säurelösung bei der nämlichen Temperaturerhöhung auf das Doppelte stiege“ u. s. w. (COHEN scheint übrigens selbst später seine Äußerung zurückgenommen zu haben — *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 153 [1898]. — Ref.)

Palmaer.

Über die Geschwindigkeit elektrischer Reaktionen, von E. COHEN. (*Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, aus: *Proceedings of the Meeting of Saturday February 25th [1899]* 334—338. Separatabdruck.)

Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einfluß von Katalysatoren, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 33—78.)

Titriert man in Salzsäure gelöstes Eisen nach der Methode von MARGUERITE mit Permanganat, so erhält man, wie LÖWENTHAL und LENSSEN gefunden haben, keine übereinstimmenden Werte; doch werden dieselben konstant, wenn man Schwefelsäure anstatt Salzsäure verwendet. Bei der Anwendung von Salzsäure wird nämlich Chlor entwickelt, ein Teil des Permanganats also zur Oxydation des Chlorwasserstoffes verbraucht. Nach 2—3 mal wiederholter Titration werden aber die für gleiche Eisenmengen verbrauchten Permanganatmengen konstant, wenn jedesmal die neue Probe zu der austitrierten hinzugefügt wird. Diese Angabe wurde von FRESSENIUS bestätigt, eine Erklärung der Erscheinung hat derselbe jedoch nicht versucht. KESSLER und — unabhängig von diesem — CL. ZIMMERMANN fanden, daß Mangansalze der Chlorentwicklung entgegenwirken; damit ist auch die von LÖWENTHAL und LENSSEN beobachtete Erscheinung erklärt, weil bei diesem Verfahren Mangansalze gebildet werden. KESSLER hat bereits hervorgehoben, daß die Reaktion von Permanganat auf Chlorwasserstoff durch die Gegenwart von Eisensalzen eingeleitet wird, denn bei Abwesenheit von Eisensalzen wirkt Permanganat nur wenig auf Salzsäure ein. OSTWALD hat die Wirkung des Eisensalzes als eine katalytische aufgefaßt.

In der theoretisch wie experimentell sehr ausführlichen Abhandlung sucht Verf. zunächst festzustellen, ob das ursprünglich vorhandene Ferrosalz oder das bei der Reaktion gebildete Ferrisalz den Vorgang beschleunigt. Es ergab sich, daß Ferrisalz katalytisch wirkt; die durch dasselbe verursachte Katalyse kommt aber für die bei der Analyse beobachtete Oxydation des Chlorwasserstoffes nicht in Betracht, da während der kurzen, einer Analysendauer entsprechenden Zeit meßbare Mengen von Chlorwasserstoff durch Permanganat auch bei Gegenwart von Eisenchlorid nicht zersetzt werden. Weitere Versuche zeigten, daß die Chloride der Metalle Pt^{IV} , Cr^{III} , Cd^{II} , Au^{III} die besprochene Reaktion katalytisch beeinflussen, und zwar findet besonders starke Wirkung bei der Anwesenheit von Cadmiumchlorid, sowie von Chromchlorid statt. Zusatz von Mangansalzen wirkt dagegen infolge Umsetzung derselben mit Permanganat zu Mangansuperoxydsalz verzögernd. Schwefelsäure und Sulfate haben ebenfalls einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion; Chloride wirken jedoch meist beschleunigend, besonders stark Baryumchlorid, was Verf. auf intermediäre Bildung von Baryumsuperoxyd zurückführt.

Den beschleunigenden Einfluß der Chloride von Pt, Cr, Cd, Au deutet Verf. durch die Annahme, daß die komplexen Chlorwasserstoffsäuren dieser Metalle, welche sich bei Gegenwart von Salzsäure bilden, von Permanganat leichter unter Chlorentwicklung (und Rückbildung des Chlorids) angegriffen werden, als Chlorwasserstoff; es handelt sich also um keine eigent-

liche Katalyse; zwar ist der katalytisch wirkende Stoff nach Beendigung der Reaktion unverändert vorhanden, derselbe hat aber nicht die Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure beschleunigt, sondern durch eine zu gleichen Endprodukten führende Nebenreaktion den Umsatz vergrößert. Einen Beweis für diese Auffassung erbringt Verf. durch die Feststellung, daß die Zersetzungsspannungen der komplexen Chlorwasserstoffsäuren des Pt und Au unterhalb derjenigen des Chlorwasserstoffes selbst liegen; demgemäß müssen diese Säuren auch leichter von Permanganat oxydiert werden, als Salzsäure. Das Analoge ließ sich bei Cadmiumchlorid nicht mit Sicherheit nachweisen, wohl aber ist die Existenz einer Cadmiumchlorwasserstoffsäure bereits durch BERTHELOT festgestellt und wurde aufs neue durch Gefrierpunktsuntersuchungen von Cadmiumchlorid in Salzsäure bewiesen. Die Existenz einer Chromchlorwasserstoffsäure hat RECOURA festgestellt. Die Wirkung der Ferrosalze erklärt Verf. analog durch die Annahme der Bildung und leichteren Oxydierbarkeit einer Ferrochlorwasserstoffsäure.

Da es sich, wie schon hervorgehoben wurde, bei den geschilderten Vorgängen um keine echte Katalyse, d. h. Beschleunigung einer bestimmten Reaktion durch Anwesenheit eines fremden Stoffes handelt, sondern um eine Vermehrung des Umsatzes infolge einer durch diesen Stoff hervorgerufenen Nebenreaktion, so schlägt Verf. für solche Reaktionsbeeinflussung die Bezeichnung „Pseudokatalyse“ vor. *Schaum.*

Herrn F. W. KÜSTER'S Bemerkungen über die Krystallisationsgeschwindigkeit, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 96—98.)

Über die Inversionsgeschwindigkeit in Alkoholwassergemischen, von E. COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 145—153.)

Es ließen sich konstant bleibende Einflüsse des Mediums nachweisen, *F. W. Küster.*

Umkehrbare Reaktionen, von J. WADDELL. (*The Journ. of Phys. Chem.* 3, 41—45.)²

Über die Benutzung von Umwandlungstemperaturen komplexer Systeme als Fixpunkte in der Thermometrie, von TH. W. RICHARDS und J. B. CHURCHILL. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 34, 277—280 [1899]; Separatabdruck und *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 313—316.)

Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes unter vermindertem Druck, von J. DEWAR. (*Proc. Royal Soc. London* 64, 227—231.)

Die Versuche führten noch zu keinem einwandsfreien Resultate.

F. W. Küster.

Der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff, bestimmt mittels eines Rhodium-Platin-Widerstandsthermometers, von J. DEWAR. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 70—71.)

Der Verf. erhielt als Siedepunkt des Wasserstoffes 27° (in absoluter Zählung, gleich -246°). Ein Platinwiderstandsthermometer hatte

35° ergeben. Die Differenz ist darauf zurückzuführen, daß die Widerstandstemperaturkurve bei letzterem Metall nicht geradlinig verläuft.

F. W. Küster.

Anwendung von flüssigem Wasserstoff zur Darstellung von hohen Vakuis nebst deren spektroskopischer Untersuchung, von J. DEWAR. (*Proc. Royal Soc. London* 64, 231—238.)

Über die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffes, von W. VAUBEL. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 246—247.)

Veränderte Formen von Apparaten zur Bestimmung von Halogenen und Ammoniak, von F. W. CHATHAWAY und K. J. P. ORTON. (*Chem. News* 79, 85—86.)

Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure, von J. THOMSEN. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 244—246.)

Existiert Jod in der Luft?, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 128, 643—649.)

Über die Vertretbarkeit von Sauerstoff, bezw. Hydroxylgruppen durch Fluor in den Alkalisalzen einiger Metalloïd- und Metallsäuren, von R. F. WEINLAND. (*Habilitationsschrift* [München 1899]. 68 Seiten.)

Über die vermeintliche Aktivierung des Luftsauerstoffes durch Bestrahlung, von G. BREDIG und H. PEMSEL. (*Phot. Arch.* 1, 33—42.)

Wenn Sauerstoff unter dem Einfluß von Lichtstrahlen energischer oxydierend wirkt, als sonst, so ist nach den Versuchen der Verf. der Grund hierfür nicht eine Wirkung des Lichtes auf den Sauerstoff, sondern auf den zu oxydierenden Körper.

F. W. Küster.

Eine intensive Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd, von E. S. BARRALET. (*Chem. News* 79, 136.)

Über einige Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxyds, von A. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 275—277.)

Über die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 371—374.)

Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom, von E. WEDKIND. I. Die Raumerfüllung; (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 511 bis 516.) II. Fälle inaktiver Stereoisomerie; (daselbst 32, 517—529.)

Über die direkte Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure in flüssigen Medien, von E. DEMOUSSY. (*Compt. rend.* 128, 566—569.)

Die Bestimmung von Nitriten und Nitraten durch Ferrochlorid, von A. W. BLYTH. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 50.)

Der Verf. wendet ein 770 mm hohes Gasentbindungsrohr mit Quecksilberventil an — eine vielleicht ganz zweckmäßige Neuerung.

F. W. Küster.

Hyponitrite, Eigenschaften und Darstellung mit Kalium oder Natrium, von E. DIVERS. (*Journ. Chem. Soc. London* 75, 95—125.)

Die Darstellung des reinen Argons und einige seiner Eigenschaften.

(*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 241—250.)

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von F. RASCHIG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 394.)

TANATAR hat vor kurzem (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 24) angegeben, daß Hydroxylamin schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiere. Nach früheren Versuchen des Verf. handelt es sich hier um keinen Oxydationsvorgang, vielmehr bildet sich Sulfaminsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, und sind die Krystalle, welche TANATAR als Ammonsulfat angesehen hat, entweder Sulfaminsäure selbst gewesen, oder, falls sie wirklich Ammonsulfat repräsentierten, erst sekundär aus Sulfaminsäure durch Spaltung unter Wasseraufnahme entstanden.

Schaum.

Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 507—508.)

Über das Verhalten des Phosphors gegen wässerig-alkoholisches Alkali, von A. MICHAELIS und M. PITSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 337—339.)

Übergießt man fein verteilten weißen Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10%iger Natronlauge und 2 Vol. Alkohol, so löst sich der Phosphor mit dunkelroter Farbe auf. Nach Zusatz von Salzsäure fällt ein grünlich-gelber Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen rötlich erscheint. Derselbe erwies sich als das von VERRIER beschriebene Phosphoroxyd P_4O . Das Phosphoroxyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in wässerig-alkoholischer Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Diese Lösung ist nicht beständig, es entwickelt sich bald Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und in der Lösung, welche sich bei diesem Vorgange entfärbt, ist dann unterphosphorige Säure enthalten.

Schaum.

Studien über Antimonpentasulfid, von O. KLENKER. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 150—194.)

Bestimmung des Kohlenoxyds, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 128, 487—488.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von O. BOUDOUARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 269—274.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. ung. geologischen Anstalt, von A. v. KALECSZINSKY. (10. Serie, 1897, 226 bis 238. Budapest 1899. Separatabzug.) Wesentlich Silikatanalysen.

Über einige Verbindungen von Titansäure mit Schwefelsäure, von BLONDEL. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 262—264.)

Der Gebrauch von Titanverbindungen als Beizmittel und Farben, von J. BARNES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 18, 15—16.)

Beiträge zur Chemie des Thoriums; vergleichende Untersuchungen über die Oxalate der seltenen Erden, von B. BRAUNER. (*Journ. Chem. Soc. London* 73, 951—985.)

Bestimmung von Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse, von A. W. BLYTH. (*Proceedings Chem. Soc.* 15, 51.)

Ausgewittertes Salz vom Ufer des Ruzanda-Sees, von A. v. KALECSINSKY. (*Földtani Közlöny* 28, 283—285. Separatabdruck.)

Die chemische Analyse der während der Vorarbeiten beim Brückenkopfe am Schwurplatze von Budapest ausgebrochenen artesischen Therme, von A. v. KALECSINSKY. (*Földtani Közlöny* 28, 343—349. Separatabzug.)

Über die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 128, 557—559.)

Die Konstitution des Ammoniummagnesiumphosphates, von F. A. GOOCH und M. AUSTIN. (*Am. Journ. Science Silliman* [4] 7, 187—198.)

Die Autoren vermochten nicht mit Sicherheit zu entscheiden, worin die Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung gewisser Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge bestehen. Die diesbezüglichen Fragen könnten wohl, wie viele nahe verwandte, exakter gestellt und bearbeitet werden, wenn die einschlägigen Sätze der physikalischen Chemie zur Entscheidung herangezogen würden. F. W. Küster.

Einwirkung von Wasser auf Zink und verzinktes Eisen, von H. E. DAVIES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 18, 102—105.)

Eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks, von A. C. LANGMUIR. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 115—118.)

Trennung von Kupfer und Zink, von W. DEDERICHS. (*Pharm. Ztg.* 44, 198.)

Wenn man saure, Zink enthaltende Kupferlösungen mit Schwefelwasserstoff fällt, so ist der Niederschlag bekanntlich unter Umständen zinkhaltig. Der Verf. giebt nun an, daß das Mitfallen von Zink verhindert werde, wenn die Lösung 2—3% Salzsäure enthalte, daß aber bei einem größeren Säuregehalt Zink mit ausfalle. Dem Referenten ist dieses Resultat unverständlich, denn die Theorie läßt gerade das Gegenteil vorhersehen. Es wäre sehr lohnend, diese praktisch so wichtige und theoretisch interessante Frage von neuem zu bearbeiten, und zwar von Gesichtspunkten aus, welche die gegenwärtige Auffassung von der Konstitution der Salzlösungen an die Hand giebt. F. W. Küster.

Über Verbindungen, die Metalle mit einander geben, von KURNAKOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 325—326.)

Es sind die Schmelztemperaturen für derartige „Verbindungen“ gegeben: NaCd_2 — 395°, Na_2Pb — 420°, Na_3Bi , etwa — 130°. B. Kuriloff.

Über Lithiumbromomerkurit, von BURDAKOFF und KURNAKOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 324—325.)

Diese Verbindung entspricht der Zusammensetzung $\text{HgBr}_2(\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_3$

und ist durch die Einwirkung von HBr auf eine überschüssige konzentrierte Lösung von LiBr erhalten. *B. Kuriloff.*

Über die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Natriumthiosulfat, von TH. W. RICHARDS und H. B. FABER. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 167—172.)

Über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässrigen Lösungen von Silbernitrat, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 267—271).

Es wurden von W. BEKETOFF die Dampftensionen von Ammoniak nach der DOYER'schen Methode für die verschiedenen Lösungen bei 60° bestimmt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Bestimmung. Die erste Spalte bedeutet die Menge von AgNO₃ auf 100 ccm der Lösung, die zweite den Molekulargehalt von AgNO₃ im Liter, die dritte diejenige von Ammoniak und die vierte die Dampftension des Ammoniaks in Millimetern.

I.	II.	III.	IV.
0	0	1.449	82
0.149	0.00878	1.449	80.35
0.279	0.01639	1.449	80.1
0.5148	0.0303	1.449	79.7
1.193	0.0702	1.449	73.8
2.223	0.131	1.449	68.11
3.55	0.2089	1.449	58.94
5.03	0.296	1.449	49.30
7.295	0.429	1.449	33.46
14.447	0.849	3.15	82.2
37.257	2.192	6.194	107.0.

Der Verf. hat mit folgenden Worten diese Resultate charakterisiert: „Wenn man von der Zahl der Mole Ammoniak doppelt soviel fortnimmt, als Mole AgNO₃ in der Lösung sind, so findet man, daß das Ammoniak dieselbe Löslichkeit wie in Wasser besitzt, und für diesen Teil des Ammoniaks gilt das HENRY-DALTON'sche Gesetz,“ und er betrachtet diesen Fall als einen Beweis dafür, daß in der wässrigen Lösung ein Ammoniakat AgNO₃2NH₃ existiert. *B. Kuriloff.*

Die maßanalytische Bestimmung des Wismuts durch arsenige Säure in alkalischer Lösung, von C. REICHARD. (*Zeitschr. anal. Chem.* 28, 100—101.)

Chromtetroxydcyankalium, von O. F. WIEDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 378—387.)

Über das krystallisierte Wolfram, von L. A. HALLOPEAU. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 266—267.)

Über das Wolframdisulfid, von E. DEFACQZ. (*Compt. rend.* 128, 609—611.)

Über ein Cadmiumwolframwolframat, von L. A. HALLOPEAU. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 267—269.)

Über die Doppelchloride und -bromide des Urans, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 264—266.)

Doppeljodate des Mangandioxyds, von A. BERG. (*Compt. rend.* 128, 673—676.)

Über den Einfluß einiger oxydierender Körper auf die Löslichkeit von Gold in Alkalicyaniden, von E. NOELTING und G. FOREL. (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 1899, 28—43.)

Über die komplexen Oxyde der seltenen Erden, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Compt. rend.* 128, 501—503.)

Über die kondensierten Oxyde der seltenen Erden, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 118—143.)

Über einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle, von C. v. SCHEELÉ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 409—417.)

Zur Entdeckung des Germaniums, von CLEMENS WINKLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 307—308.)

Verf. widerlegt die von der „*Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen*“ gebrachte und trotz des Verf. wiederholter Aufforderung nicht widerrufenen Behauptung, daß TH. RICHTER der eigentliche Entdecker des Germaniums gewesen sei. Schaum.

Über Hydrate des Manganchlorürs, von KUSKETZOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 338.)

Der Verf. hat ein Hydrat $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der Zersetzungstemperatur (?) —2 beschrieben. B. Kuriloff.

Revision des Atomgewichtes des Kobalts, II. Abhandlung: Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromür, von TH. W. RICHARDS und G. P. BAXTER. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 34, 351—369. 1899. Separatabzug.)

Revision des Atomgewichtes des Nickels, II. Abhandlung: Bestimmung des Nickels im Nickelbromür, von TH. W. RICHARDS und A. S. CUSHMAN. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences*, 34, 327—348. 1899. Separatabzug.)

Über die Zusammensetzung der Osmiamate, von L. BRIZARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 170—172.)

Über die komplexen Palladiumsalze und Palladoolxalate, von M. VÉZES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 172—175.)

Über komplexe Platinsalze: Oxalate und Nitrite, von M. VÉZES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 143—148.)

Bücherschau.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie, von W. OSTWALD, II. Bandes.
2. Teil: Verwandschaftslehre, vierte Lieferung, Bogen 39—52, mit
Fig. 71—152. (Leipzig, bei W. ENGELMANN; Preis Mk. 5.40.)

Die vorliegende Lieferung behandelt die Gleichgewichte zweiter Ordnung fast bis zum Schluß. Die nächste Lieferung soll die Gleichgewichte höherer Ordnung bringen und den 2. Teil des II. Bandes abschließen. Ein 3. Teil des II. Bandes (Gleichgewichte der Elektrolyte u. s. w.) wird dann noch folgen und das klassische Werk abschließen, von welchem leider nun schon lange der I. Band und des II. Bandes 1. Teil vergriffen und selbst für das doppelte Geld nicht zu haben sind. *F. W. Küster.*

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis, von R. LÜPKE.
3. Auflage. XII u. 286 Seiten mit 77 Fig. und 28 Tabellen. (Berlin, bei J. Springer.)

Die neue Auflage dieses in seiner Art trefflichen Buches ist gegen die vorhergehende um 100 Seiten gewachsen. Der Verf. hat es in der bekannten, geschickten Weise verstanden, auch die allerneuesten Errungenschaften der Wissenschaft für sein Buch nutzbar zu machen. Namentlich haben die zahlreichen, ebenso lehrreichen, wie eleganten Vorlesungsversuche, denen das Buch in erster Linie seine Erfolge verdankte, wieder eine nicht unbeträchtliche und glücklich gewählte Vermehrung erfahren.

F. W. Küster.

The Elements of Physical Chemistry, by J. LIVINGSTON R. MORGAN.
299 Seiten. (New-York, JOHN WILEY and SONS.)

Der Verf. hat in hervorragend geschickter Weise die Aufgabe gelöst, in gedrängter Form die gegenwärtigen Lehren der physikalischen Chemie und deren noch zu wenig beachteten Einfluß auf die Nachbargebiete darzustellen.

F. W. Küster.

Über langsame Verbrennung, von G. BODLÄNDER. 104 Seiten. (Stuttgart, bei F. ENKE als 11. und 12. Heft des III. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; Preis Mk. 2.)

Die sehr lesenswerte Arbeit behandelt den Gegenstand in ausführlichster und fesselnder Weise. Nicht nur die sehr zahlreichen Thatsachen

und Einzelbeobachtungen werden mitgeteilt, sondern auch die zur Erklärung der Erscheinungen aufgestellten Theorien, wozu der Verf. sehr viel Neues beigesteuert hat. *F. W. Kiister.*

FRANZ von KOBELL'S-Lehrbuch der Mineralogie in leichtfaßlicher Darstellung, 6. Auflage von K. OEBBEKE und E. WEINSCHENK. VII u. 338 Seiten, 301 Abbildungen im Text. (Leipzig, bei FR. BRANDSTETTER; Preis geh. Mk. 6, geb. Mk. 6.65.)

Die vorliegende 6. Auflage des bekannten Lehrbuches ist vollständig umgearbeitet und legt besonderen Wert auf die Angaben über das Vorkommen der Mineralien, über ihre technische Verwendung, über das Ausbringen der Metalle aus den Erzen u. s. w. *F. W. Kiister.*

Die Kaliindustrie in ihrer Bedeutung und Entwicklung, von H. PASSMANN. 2. Auflage. (Staßfurt, 1899 III u. 120 Seiten; Preis Mk. 3.60.)

Methoden zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter des Handels, in Salpetermineralien und in Salpetermutterlaugen. (Tübingen, 1899; Preis Mk. 0.60.)

Traité d'Analyse chimique quantitative par l'Électrolyse. VI u. 304 Seiten mit 96 Abbildungen. (Paris, 1899; Preis Mk. 7.50.)

Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Übersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen, von E. F. DÜBBE. 2. Hälfte. IX u. 217 Seiten mit 1 Porträt und 81 Abbildungen. (Halle, 1899; Preis Mk. 16.)

Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, von J. D. VAN DER WAALS. Teil I. VII u. 1182 Seiten mit 2 Tafeln. (Leipzig, 1899; Preis Mk. 4.)

Reform chemischer und physikalischer Berechnungen, von C. J. T. HANSEN. XVI u. 71 Seiten. (München, ALBERT LANGEN.)

Die Deutschen Chemischen Fabriken im Besitze von Alkaligesellschaften. Statistisches Jahrbuch im Betriebsjahre 1897/98. 172 Seiten. (Leipzig, Verlag für Börsen- und Finanzlitteratur; Preis geb. Mk. 3.)

Chemisches Taschenbuch für 1899. Im Auftrage des Berliner Bezirksvereins Deutscher Chemiker herausgegeben von F. PETERS. 191 Seiten. (Berlin.)

WILHELM EISENLOHR, ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage am 1. Jänner 1899. Vortrag von G. W. A. KARLBAUM. 47 Seiten. (Karlsruhe, G. BRAUN'S Hofbuchdruckerei.)

Über die Löslichkeit einiger Metallnitate.

Von

ROBERT FUNK.

Mit 1 Figur im Text.

Die Vergleichung der Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser würde wesentlich einfacher sein, wenn dieselben sämtlich in wasserfreiem Zustande stabil wären; bekanntlich enthalten sie aber zum grossen Teil Krystallwasser, welches die Löslichkeit beeinflusst, und die grosse Mannigfaltigkeit, welche sich in der stöchiometrischen Menge des gebundenen Wassers zeigt, ist der Vergleichung besonders hinderlich. Bei den mangelhaften Kenntnissen, die wir über die Löslichkeit der Salzhydrate besitzen, ist es natürlich, daß man dieselben zunächst in Gruppen zusammenfaßt, deren einzelne Glieder chemisch als zusammengehörig zu betrachten sind; zu dieser Zusammengehörigkeit gehört in erster Linie die stöchiometrische Gleichheit im Gehalt des Krystallwassers. Das bekannteste Beispiel für derartige Gruppen bilden die Vitriole, welche bereits im erwähnten Sinne, wenn auch nicht erschöpfend, von ETARD¹ bearbeitet worden sind; viele von ihnen krystallisieren mit 7 Mol. Wasser, nur diese sind einander analog; andere haben bei gewöhnlicher Temperatur einen geringeren Wassergehalt und werden erst bei tieferen Temperaturen, wo sie denselben bis auf 7 Mol. ergänzen, mit den ersteren Hydraten vergleichbar.

Die Metalle der Vitriolreihe oder die Zink-Eisengruppe fordert zu weiteren Versuchen nach dieser Richtung auf. In dieser Mitteilung soll von ihren Nitraten die Rede sein, welche besonders leicht löslich sind, deren Löslichkeit aber bisher nicht bestimmt worden ist.

¹ *Compt. rend.* 106, 206, 740.

Die Nitrate vom Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer eignen sich zur Vergleichung insofern noch besser als die Sulfate, als sie sämtlich bei mittleren Temperaturen als Hydrate mit 6 Mol. Wasser auftreten; man hat daher keinen Grund, an der Analogie ihrer molekularen Konstitution zu zweifeln. Es handelt sich also um die Verbindungen:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Schmelzpunkt	90°.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	„	36.4°.
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	„	25.8°.
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	„	60.5°.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	„	56°.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	„	56.7°.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	„	26.4°.

Die Löslichkeit dieser Hydrate wird bis zu den Temperaturgrenzen ihrer Bestimmbarkeit verfolgt, und es werden insbesondere auch die Ursachen ins Auge gefasst, welche etwaigen Unterbrechungen der Kurven zu Grunde liegen.

I. Magnesiumnitrat.

Das Hydrat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches man durch Krystallisation aus einer übersättigten Lösung erhält, bildet Krystalle des monoklinen Systems, welche bei 90° schmelzen. Versucht man durch Eindunsten oberhalb 90° zu einem wasserärmeren Salz zu gelangen, so bleibt die Lösung lange klar, es entsteht aber nach einigen Tagen ein Brei, welcher schwer lösliches basisches Salz enthält. Die dauernde Erwärmung des geschmolzenen Salzes ist also mit einem Verlust an Salpetersäure verbunden.

DITTE¹ beschreibt ein Hydrat mit 3 Mol. Wasser, welches er durch vorsichtiges Erhitzen als glasartige Masse erhalten hat, und ferner ein krystallinisches Hydrat mit 2 Mol. Wasser, unter Anwendung von Salpetersäure erhalten; es ist mir indes nicht gelungen, diese Salze herzustellen.

Das Magnesiumnitrat mit 6 Mol. Wasser verwiterte bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure und entliefs innerhalb einiger Tage 15.9 % Wasser. Auch mit Hilfe dieses getrockneten Produktes wurde versucht, ein wasserärmeres Hydrat zu gewinnen; zu dem Zwecke wurde dasselbe mit dem gewöhnlichen Hexahydrate gemischt und im verschlossenen Rohr auf etwas über 90° erhitzt. Das Ge-

¹ *Compt. rend.* 89, 641.

misch schmolz und blieb bei 90° klar, auch bei Anwendung eines grossen Überschusses an entwässertem Salz wurde kein anderes Resultat erzielt. Dagegen zeigte es sich, daß die drei für den Versuch angewendeten geschmolzenen Gemische, von denen das erste 63.14 %, das zweite 65.67 % und das dritte 67.55 % wasserfreies Salz enthielt, bei langsamem Abkühlen Krystalle des Hexahydrats (Schmelzpunkt 90°) ausschieden, welche sich bei geringer Temperatursteigerung wieder auflösten. Es ist somit auch auf diesem Wege nicht geglückt, ein definiertes wasserärmeres Hydrat zu gewinnen.

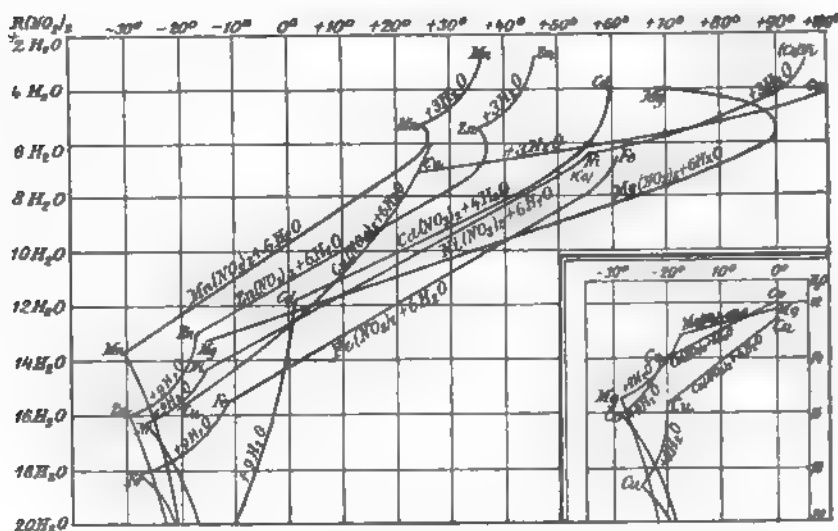
Bei den Bestimmungen der Löslichkeit des Hydrats $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde die Sättigung durch kräftiges 1—2 stündiges Schütteln von ungesättigter Lösung mit einem Überschuss von feingepulvertem Salz erreicht; der Gehalt der gesättigten Lösung wurde durch Wägen des beim Eindampfen und Glühen erhaltenen Magnesiumoxyds ermittelt. Die gesättigten Lösungen enthielten:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
− 18°	38.03	13.43	13.430
− 4.5°	39.50	12.63	12.559
0°	39.96	12.38	12.269
+ 18°	42.33	11.23	11.108
+ 40°	45.87	9.73	9.690
+ 80°	53.69	7.11	7.110
+ 90°	57.81	6.00 Schmpkt.	—

Die Kurve für die Löslichkeit des Magnesiumnitrats (siehe Figur) wächst beinahe geradlinig mit der Temperatur, bis sie von etwa 85° ab sich scharf nach oben krümmt und bei 90° (im Schmelzpunkt) vertikal endigt. Zwischen − 18° und + 80° lassen sich die gesättigten Lösungen mit grosser Annäherung ausdrücken durch die Formel $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + (12.269 - 0.06449 t)\text{H}_2\text{O}$; die so berechneten Werte sind den beobachteten an die Seite gestellt.

Weiter oben ist erwähnt worden, daß das geschmolzene Hexahydrat wasserfreies Salz aufzulösen vermag und beim Abkühlen dafür wiederum Krystalle des Hexahydrats abscheidet; es liegen hier also Lösungen des letzteren vor von einer noch grösseren Konzentration, als sie dem geschmolzenen Hydrate entspricht. Für die Temperaturen, bei welchen die ausgeschiedenen Krystalle sich während

des Röhrens soeben wieder auflösen, sind die Lösungen als gesättigt zu betrachten.



Die obige Löslichkeitstabelle für das Hexahydrat bedarf also noch folgender Ergänzung:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:
89°	68.14	4.81
77.5°	65.67	4.31
67°	67.55	3.95

Für ein ansehnliches Temperaturintervall lassen sich also zwei verschiedene gesättigte Lösungen des Hydrats herstellen, die eine mit Hilfe von Wasser, die andere mit Hilfe von wasserfreiem Salz.

Die Kurve, welche die letzteren Werte bezeichnet, erscheint als eine rückläufige Fortsetzung der gewöhnlichen Löslichkeitskurve, mit welcher sie der der Schmelztemperatur entsprechende Punkt verbindet.

Derartige rückläufige Kurven sind neuerdings mehrfach festgestellt worden, zuerst mit Sicherheit von BAKHUIS ROOZEBOOM¹ bei Hydraten des Eisenchlorids, selten jedoch für ein so großes Temperaturintervall. Meist wird dem rückläufigen Teil der Löslichkeitskurven sehr bald ein Ziel gesetzt, weil derselbe durch die Löslichkeitskurve des nächsten wasserärmeren Hydrats gekreuzt wird und

¹ Zeitschr. phys. Chem. 10, 477.

daher in seinem weiteren Verlauf labile Gleichgewichtszustände darstellen würde. Im vorliegenden Falle ist für die weite Verfolgung des rückläufigen Teiles der Kurve gerade der Umstand günstig, daß ein hypothetisches wasserärmeres Hydrat schwierig zu gewinnen ist. Der Endpunkt der Kurve würde der Temperatur entsprechen, bei welcher das wasserfreie Magnesiumnitrat sein Hydrat nicht mehr auflösen vermag. Die Versuche zur Weiterführung der Kurve scheitern jedoch an der Zersetzbarkeit des wasserfreien Nitrats.

Wie aus der Tabelle der Löslichkeitsbestimmungen ersichtlich, ist die Kurve für das Hexahydrat bis -18° herab verfolgt worden. Bei dieser Temperatur schied sich aus der klaren übersättigten Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe stets das Hexahydrat aus; unterhalb dieser Temperatur aber bildete sich ein krystallinisches Pulver, dessen Löslichkeitsbestimmungen Werte ergaben, die nicht auf der Verlängerung der alten Kurve lagen, sondern der Kurve eines neuen wasserreicheren Hydrats angehörten.

Die Zusammensetzung dieses Hydrats ist nach der Analyse als $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ anzunehmen.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
54.88 % H_2O	52.26 % H_2O	54.03 % H_2O

Daß der Wassergehalt höher gefunden worden ist, als dem Hydrat nach der Berechnung zukommt, erklärt sich daraus, daß die dem Salze anhaftende Mutterlauge durch Absaugen nicht völlig entfernt werden kann. Wie ich bei der Untersuchung des entsprechenden Nickelnitrats gefunden habe, wird man für die Menge der anhaftenden Mutterlauge ungefähr 10% in Anrechnung bringen. Es erniedrigt sich dann der gefundene Wassergehalt des Magnesiumnitrats auf 52.9%.

Die für die Löslichkeitsbestimmungen für dieses Hydrat notwendigen konstanten Bäder für niedrige Temperaturen bestanden aus Chlorcalcium-Kältemischungen in Glasgefäßen, die zunächst mit einem starken trockenen Filzmantel und dann weiter von einer Schicht Kochsalz-Kältemischung umgeben waren. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:
— 23°	35.44	15.02
— 20.5°	36.19	14.50
— 18°	38.03	13.43

Die Kurve nimmt im Vergleich zu der Kurve des Hexahydrats einen steil abfallenden Verlauf. Der kryohydratische Punkt für das Hydrat liegt etwa bei — 29°; hier muß also die Kurve mit der Löslichkeitskurve von Eis in Magnesiumnitratlösungen zusammenstoßen.

Die Punkte dieser Gefrierpunktskurve wurden in der Weise ermittelt, daß Lösungen von bekanntem Gehalt durch Abkühlen und Rühren mit einem Glasstabe zur Eisausscheidung gebracht und nun bei vorsichtiger Erwärmung die Temperaturen beobachtet wurden, bei denen sich die letzten Anteile des Eises gerade wieder auflösten. Es wurden folgende Daten gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:
— 17°	25.92	23.56
— 22°	29.13	20.05
— 26°	32.60	17.04

II. Zinknitrat.

Das gewöhnliche Zinknitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert bei Zimmertemperatur in Form von wasserhellen vierseitigen Säulen. Es schmilzt, wie bereits ORDWAY¹ gefunden hat, bei 36.4° und ist sehr zertieflich. Erhitzt man das geschmolzene Salz längere Zeit auf 100°², so erhält man, wie beim Magnesiumnitrat, basisches Salz, ohne daß sich wasserärmeres neutrales Salz ausgeschieden hätte, ebenso entsteht, wie ORDWAY³ angiebt, nach längerem Sieden des geschmolzenen Hydrats beim Erkalten eine glasartige Masse, welche basisches Salz enthält.

Ließ man das Hexahydrat über Schwefelsäure stehen, so verwitterte es und verlor in 8 Tagen 12% Wasser, der Rückstand war in Wasser leicht löslich und verhielt sich neutral; durch monatelanges Stehen über Schwefelsäure war der Verwitterungs-

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [2] 27, 14. J. 1859, 113.

² VOGEL und REISHAUSER, *N. Jahresber. Pharm.* 11, 137.

³ l. c.

prozess aber noch weiter fortgeschritten, das Salz enthielt nur noch die Hälfte seines ursprünglichen Wassergehaltes, doch zeigte es sich, daß gleichzeitig eine Zersetzung eingetreten war. Salpetersäure war fortgegangen und basisches Salz zurückgeblieben; dasselbe war kenntlich an seiner Schwerlöslichkeit in Wasser.

Dies ist eine Erscheinung, welche bei sämtlichen von mir untersuchten Nitraten wiederkehrt, daß nämlich mit dem Verlust von Wasser bei dem einen Salz langsam, bei dem anderen schnell eine Zersetzung eintritt; bei dem Zinknitrat wurde dies erst merklich nach dem Austritt von etwa 2 Mol. Wasser, der Rückstand verhielt sich jedoch nicht wie ein einheitliches Tetrahydrat, sondern stellte offenbar ein Gemenge dar.

Schmilzt man dies Gemenge mit Krystallen des Hexahydrats bei 37° zusammen und kühlt dann rasch auf etwa 30° ab, so scheiden sich einige Krystalle des gewöhnlichen Hydrats aus; das entstandene Gleichgewicht ist jedoch ein labiles, denn hält man die Lösung nur wenige Minuten auf der angegebenen Temperatur, so wird sie fest. Steigert man aber die Temperatur auf 34° , so verschwinden die Krystalle, und an ihre Stelle treten neue, welche ein bisher nicht beobachtetes wasserärmeres Salz darstellen. Dasselbe konnte von der Lösung isoliert werden, es verhielt sich neutral, war in Wasser leicht löslich und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
27.58 % H_2O	22.22 % H_2O	24.4 % H_2O

Der beschriebene Versuch lehrt, daß die Löslichkeitskurve des Hexahydrats ebenso wie diejenige des Magnesiumsalzes jenseit des Schmelzpunktes eine nachweisbar rückläufige Fortsetzung hat, und daß dieser rückläufige Ast von der Kurve des Trihydrats durchschnitten wird.

Die Darstellung des Trihydrats (in nicht ganz reinem Zustande) gelingt auch, wenn man das geschmolzene Hexahydrat mehrere Tage einer Temperatur von $37\text{—}40^{\circ}$ aussetzt. Es scheiden sich kleine Nadeln aus; dieselben wurden bei derselben Temperatur abfiltriert, rasch zwischen Fließpapier abgepresst und nach kurzem Trocknen bei 37° analysiert. Sie ergaben einen Wassergehalt von

21.9%. Da der berechnete Wassergehalt etwas höher als der gefundene ist, so scheint die getrocknete Substanz bereits etwas basisches Salz enthalten zu haben.

Das Trihydrat kann ferner dadurch erhalten werden, daß man Zinknitrat unter Zusatz von wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt und den erhaltenen Syrup über Schwefelsäure stehen läßt. Es krystallisieren bald strahlenförmig geordnete Gruppen von Nadeln, deren Analyse einen Wassergehalt von 23.3% ergab. Die Nadeln schmelzen bei 45.5° und setzen sich an der Luft sehr bald durch Wasseraufnahme in das gewöhnliche Hexahydrat um; an feuchter Luft zerfließen sie.

Versuche, durch Abdunsten über 45.5° noch wasserärmeres Salz zu gewinnen, scheiterten an dem gleichzeitigen Entweichen von Salpetersäure.

Die Löslichkeitskurve für das Hydrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wurde durch folgende Bestimmungen ermittelt:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
−18°	44.63	13.05	13.05
−15°	45.26	12.73	12.719
−13°	45.51	12.60	12.49
−12°	45.75	12.48	12.39
0°	48.66	11.10	11.06
+12.5°	52.00	9.71	9.68
+18°	53.50	9.14	9.07
+25°	55.90	8.30	8.30
+36.4°	63.63	6.00 Schmpkt.	—
+36°	64.73	5.73	—
+33.5°	65.83	5.46	—

Ähnlich wie bei dem Magnesiumnitrat nimmt auch hier die Löslichkeit proportional der Temperatur zu; zwischen −18° und +25° entspricht die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen der Formel $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + (11.062 - 0.11046 t)\text{H}_2\text{O}$.

Das Trihydrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, ergab folgende, einer stark gekrümmten Kurve entsprechenden Löslichkeiten:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:
+37°	66.38	5.33
+40°	67.42	5.08
+41°	68.21	4.90
+43°	69.26	4.67
+45.5°	77.77	3.00 Schmpkt.

Die Kurve schneidet den rückläufigen Teil der Kurve des Hexahydrats zwischen 34 und 36.4°.

Ebenso wie das Magnesiumnitrat erscheint auch das Zinknitrat in tiefen Temperaturen noch in einer neuen wasserreicheren stabilen Modifikation. Dieselbe ist bei Abkühlung von Zinknitratlösung auf etwa -20° leicht zu erhalten. Der beste Weg, zu dem Hydrat zu gelangen, ist die Herstellung von Kryohydrat aus übersättigter Lösung; der kryohydratische Punkt liegt bei -29° , schmelzt an das Kryohydrat unter geringem Erwärmen, so zerfließt das Eis und hinterläßt das Salzhydrat in Form körniger Kryställchen. Die Verbindung kann durch Absaugen isoliert werden, geht aber schon gegen -17° unter teilweiser Schmelzung in das Hexahydrat über. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
48.78 % H_2O	46.15 % H_2O	47.05 % H_2O

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Hydrats ergaben folgende Daten:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:
-25°	40.12	15.70
-22.5°	40.75	15.30
-20°	42.03	14.51
-18°	43.59	13.62

Bei -29° stößt die Kurve mit der Gefrierpunktskurve zusammen, für welche folgende Punkte bestimmt wurden.

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:
-16°	30.00	24.55
-23.5°	35.00	19.54
-29.5°	39.65	16.02
-34°	42.85	14.03

Man sieht, daß die Eiskurve über den kryohydratischen Punkt hinaus zu verfolgen ist, was bei Abwesenheit von Krystallen des Hydrats durch Einsäen von Eis ohne Mühe bewerkstelligt werden kann.

Aus der Kurvenzeichnung ist ersichtlich, daß der Schnittpunkt der Kurve des wasserreichen Hydrats und der Kurve des Hexahydrats bei etwa -17.5° liegt.

III. Mangannitrat.

Dasselbe krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur als $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle stellen monokline Nadeln dar, welche, wie schon ORDWAY¹ angegeben hat, bereits bei 25.8° schmelzen. Das geschmolzene Salz beginnt bei 130° zu sieden und trübt sich bald unter Auscheidung von Mangansuperoxyd.

Die Zersetzlichkeit des Salzes zeigt sich auch bei dem Versuch, die konzentrierte Lösung auf dem Wasserbade einzudampfen, es scheidet sich ebenfalls Mangansuperoxyd aus. Selbst bei 45° zersetzen sich die geschmolzenen Krystalle allmählich.

Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die Zersetzung nicht so leicht auf; man kann eine mit Salpetersäure versetzte Lösung auf dem Wasserbade ziemlich weit eindampfen, dieselbe ergibt dann beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum schwach rötliche Nadeln, welche bei 35.5° schmelzen und bei der Analyse sich als $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ erweisen.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
28.68 % H_2O	23.17 % H_2O	25.10 % H_2O

SCHULTZ-SELLACK² hat dasselbe Salz aus der Lösung in konzentrierter Salpetersäure im Vakuum erhalten. Das Hexahydrat verwittert über Schwefelsäure und entläßt nach und nach in etwa acht Tagen 12.5 % Wasser. Dies getrocknete Produkt zerfließt beim Erhitzen auf 33° und hinterläßt Krystalle, welche offenbar das Salz mit 3 Mol. Wasser vorstellen; bei 34° lösen sich auch diese Krystalle auf, die Schmelze ist jetzt als eine gesättigte Lösung des Trihydrats aufzufassen.

¹ Amer. Journ. Sc. [Sill.] [2] 27, 14.

² Zeitschr. Chem. 1870, 646.

Schon bei dem über Schwefelsäure getrockneten Mangannitrat zeigt sich deutlich eine Neigung zur freiwilligen Zersetzung; eine Probe dieses Salzes, welche in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Monate aufbewahrt wurde, roch beim Öffnen des Rohres deutlich nach Untersalpetersäure und enthielt Mangansuperoxyd. Die Zersetzung entspricht vermutlich dem Schema:



Die gesättigten Lösungen des Hexahydrats enthielten:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
− 29°	42.29	13.57	13.57
− 26°	43.15	13.11	13.18
− 21°	44.30	12.50	12.52
− 16°	45.52	11.91	11.86
− 5°	48.88	10.40	10.42
0°	50.49	9.75	9.76
+ 11°	54.50	8.31	8.31
+ 18°	57.33	7.40	7.40
+ 25.8°	62.37	6.00 Schmpkt.	—

Auch hier ist die Kurve, und zwar zwischen − 29° und + 18°, fast geradlinig. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht der Formel $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + (9.763 + 0.13128 t)\text{H}_2\text{O}$. Aus einer geschmolzenen Mischung des Hexahydrats und des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, welche einen Wassergehalt von 34.08% oder 5.35 Mol. aufwies, krystallisierte beim geringen Abkühlen das Hexahydrat; erwärmt man dann langsam unter Umrühren, so lösen sich bei 25.5°, also nur wenig unter dem Schmelzpunkt, die Krystalle wieder auf. Der so gefundene Löslichkeitspunkt liegt auf dem rückläufigen Teil der Kurve des Hexahydrats.

Für das Trihydrat ergaben die Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:
+ 27°	65.66	5.21
+ 29°	66.99	4.90
+ 30°	67.38	4.82
+ 34°	71.31	4.01
+ 35.5°	76.82	3.00 Schmpkt.

Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven für das Hexahydrat und das Trihydrat liegt bei etwa $+25^{\circ}$.

Während bei dem Hexahydrat des Magnesium- und Zinknitrats das Gleichgewicht zwischen Salz und Lösung nur bis -18° stabil war, konnte die Löslichkeit des entsprechenden Mangansalzes bis -29° verfolgt werden, ohne daß sich eine Andeutung für die Existenz eines wasserreicheren stabilen Hydrats gezeigt hätte.

Um die Frage zu entscheiden, ob überhaupt ein wasserreicheres Hydrat zu isolieren ist, wurde die Gefrierpunktskurve und der kryohydratische Punkt bestimmt.

Die Werte für die Gefrierpunktskurve sind folgende:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:
-15.5°	29.30	24.01
-20°	32.98	20.20
-30°	41.70	13.91

Der kryohydratische Punkt, der auf dieser Gefrierpunktskurve liegen muß, wurde aber erst bei -36° gefunden.

Nach der Kurvenzeichnung schneidet also die Eiskurve die Kurve des Hexahydrats bei -30° und endet erst jenseits dieses Punktes bei -36° , wo sich vermutlich die Kurve eines wasserreicheren Salzes abzweigt. Hierdurch würde angedeutet sein, daß das vermutete wasserreichere Hydrat während seiner ganzen Existenz einem labilen Zustand entsprechen würde, etwa so wie das kürzlich¹ aufgefundene Heptahydrat des Kadmiumsulfats. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei dem Mangannitrat ebenso wie in den bereits erwähnten Fällen um eine Modifikation mit 9 Mol. H_2O handelt; bei der Schwierigkeit der Isolierung ist jedoch kein experimenteller Beleg dafür vorhanden.

IV. Eisennitrat.

Die Herstellung des Eisenoxydulnitrats ist wegen der außerordentlich großen Neigung desselben, sich zu oxydieren, mit Schwierigkeiten verknüpft. Die in den Lehrbüchern angegebenen Wege führen sämtlich zu sehr verdünnten Lösungen, deren Konzentration unter Ausschuß von Oxydation kaum möglich ist, so z. B. die Auflösung von Eisen oder Schwefeleisen in sehr verdünnter, gekühlter Salpetersäure oder die Umsetzung der Lösungen von Eisensulfat und Baryum-

¹ MYLIUS und FUNK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 824 ff.

nitrat, welch letzteres bekanntlich ziemlich schwer löslich ist. Die Anwendung von Baryumnitrat als ein mit Wasser angerührter Brei ergiebt keine vollständige Umsetzung; dagegen hat sich statt dessen die Anwendung von Bleinitrat für die Herstellung von Eisenoxydulnitrat sehr gut bewährt. Das Bleinitrat wurde unter Zusatz von verdünntem Alkohol mit der äquivalenten Menge Eisensulfat zusammengerieben, und der alkoholische Auszug in flachen Schalen an der freien Luft zur Verdunstung des Alkohols aufgestellt. Man erhält leicht die Krystalle des Eisennitrats in hellgrünen rhombischen Tafeln, welche kaum Spuren von Blei und Schwefelsäure enthalten.

Nach der Analyse kommt dem Salz die Formel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ zu.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	
41.17 % H_2O	37.5 % H_2O	38.42 % H_2O

Das Salz ist außerordentlich zersetzlich, man kann es bei Zimmertemperatur nicht länger als 1—2 Tage ohne starke Braunfärbung aufbewahren. Bei 0° ist es wesentlich haltbarer, doch tritt auch hier schließlic Oxydation ein. Hat dieselbe erst einmal an irgend einem Punkte angefangen, so pflanzt sie sich rasch durch die ganze Masse fort. Spuren von Untersalpetersäure reichen hin, die Zersetzung einzuleiten. Überzieht man den Boden einer Glaschale mit einer dünnen Schicht Eisennitrat und betupft eine Stelle des Salzes mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure, so sieht man die Zersetzung sofort unter Gasentwicklung eintreten und sich rasch nach allen Seiten hin ausbreiten; farblose Salpetersäure besitzt diese Wirkung nicht. Die Zersetzung von einem Punkt aus tritt mitunter scheinbar von selbst auf, und man kann dann den noch nicht infizierten Rest des Salzes nur durch schleunige Isolierung retten. Das Zersetzungsprodukt, durch langsame Oxydation der grünen Krystalle erhalten, stellt dunkelrote, durchscheinende Massen dar.

Das Stehenlassen über Schwefelsäure leitet in wenigen Minuten die Zersetzung des Salzes ein. Die Zerstörung des Salzes kann also offenbar auch durch Entziehung von Wasser herbeigeführt werden, welche bei analogen Salzen zur Bildung basischer Salze führt; hier könnte freies Eisenoxydul auftreten, welches, wie bekannt, der Oxydation besonders leicht zugänglich ist. Von den hier zu

besprechenden Salzen ist das Eisennitrat am leichtesten zersetzlich, darauf folgt das Mangannitrat; die übrigen Salze, deren Metall nur eine Oxydationsstufe ergibt, sind beständiger.

Trotz dieser großen Zersetzlichkeit kann man mit einer kleinen Menge den Schmelzpunkt bestimmen; derselbe liegt bei 60.5° , das geschmolzene Salz aber zersetzt sich, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, sofort unter Gasentwicklung. Es erscheint mithin auch unmöglich, ein wasserärmeres Hydrat zu gewinnen.

Über die Löslichkeit des Eisennitrats in Wasser finden sich in der Litteratur Angaben von ORDWAY,¹ welche für 0° mit meinen Beobachtungen übereinstimmen; bei höheren Temperaturen fand ich jedoch etwas höhere Werte als ORDWAY.

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$		ORDWAY fand Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
		Gefunden	Interpoliert	
— 9°	39.68	15.21	15.21	—
0°	41.53	14.09	14.20	41.67
+ 18°	45.14	12.16	12.17	—
+ 24°	46.51	11.50	11.50	—
+ 25°	—	—	—	44.44
+ 50°	—	—	—	46.94
+ 60.5°	62.50	6.00 Schmpkt.	—	—

Zwischen -9° und $+24^{\circ}$ entspricht der Verlauf der Kurve ungefähr der Formel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + (14.198 - 0.11242t)\text{H}_2\text{O}$ für die gesättigten Lösungen.

Bei tiefen Temperaturen ist analog den anderen Nitraten auch vom Eisennitrat eine wasserreiche Modifikation, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, leicht zu fassen.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
50.00 % H_2O	47.37 % H_2O	48.50 % H_2O

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Hydrats ergaben folgende Werte:

¹ Amer. Journ. Sc. [Sill.] [2] 40, 325.

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$:
—27°	35.66	18.05
—21.5°	36.10	17.71
—19°	36.56	17.35
—15.5°	37.17	16.91

Die Kurve schneidet also die Kurve des Hexahydrats bei etwa —12°. Sie zeigt, wie die Kurven der anderen entsprechenden Nitrats, einen steil abfallenden Verlauf und endigt im kryohydratischen Punkt bei —28°; für die hier einsetzende Eiskurve wurde gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$:
—14.5°	29.76	23.62
—19°	32.36	20.91
—21°	33.33	20.01

V. Kobaltnitrat.

Das Kobaltnitrat krystallisiert aus übersättigter Lösung bei Zimmertemperatur in monoklinen Tafeln von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Es ist nur wenig zerfließlich. Über Schwefelsäure verwittert es und giebt nach FRÉMY 1 Mol. Wasser ab; ich fand jedoch in 8 Tagen eine Abnahme von 12.4 % oder etwa 2 Mol. Wasser, ohne daß merklich ein Verlust von Salpetersäure entstanden war; ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu isolieren, gelang aber nicht.

Das Hexahydrat schmilzt nach TILDEN bei 38°, nach ORDWAY bei 56°; diesen letzten Schmelzpunkt habe auch ich gefunden, wenn die Bestimmung im Kapillarrohr ausgeführt wird; wendet man mehr Substanz an, so tritt bei langsamer Erwärmung die Umwandlung in ein wasserärmeres Hydrat schon unterhalb des Schmelzpunktes ein, und man erhält dann bei 56° eine gesättigte Lösung des wasserärmeren Salzes und als Bodensalz einen Teil des letzteren, welcher sich erst bei 62° auflöst. Man hat also unterhalb des Schmelzpunktes des Hexahydrats einen Schnittpunkt der Löslichkeitskurven beider Hydrate zu erwarten.

Zur Herstellung des bisher noch nicht beobachteten wasserärmeren Hydrats kann man mit Vorteil von dieser Umsetzung des Hexahydrats bei seinem Schmelzpunkt Gebrauch machen. Das in der Schmelze ausgeschiedene Krystallpulver wird durch einen Platinkonus mit Hilfe einer passenden, auf 56° erwärmten Saugvorrichtung abfiltriert, zwischen erwärmtem Filtrierpapier gepreßt

und bei etwa 60° auf Filtrierpapier getrocknet; beim Trocknen kommt es zuweilen vor, daß sich das Filtrierpapier an den Stellen, wo es mit Lösung vollgesogen ist, durch Zersetzung des Nitrats selbst entzündet.

In großen rhombischen Tafeln erhält man das Salz, wenn man das geschmolzene Hexahydrat längere Zeit bei 70—74° der Verdunstung überläßt.

Die Zusammensetzung des Hydrats ist $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
28.24 % H_2O	22.80 % H_2O	23.22 % H_2O	23.6 % H_2O

Das Trihydrat schmilzt bei 91° und entläßt, den anderen Nitraten entsprechend, kein Wasser mehr ohne gleichzeitige Zersetzung.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen für das Hexahydrat wurden folgende Werte gefunden:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
−21°	41.55	14.32	14.32
−10°	43.69	13.11	13.20
−4°	44.85	12.51	12.59
0°	45.66	12.11	12.18
+18°	49.73	10.30	10.35
+41°	55.96	8.01	8.01
+56°	62.88	6.00 Schmpkt.	—

Der geradlinige Verlauf der Kurve¹ führt zwischen −21° und +41° für die gesättigten Lösungen zur Formel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + (12.183 - 0.10177 t) \text{H}_2\text{O}$.

Für die Löslichkeit des Trihydrats ergaben sich die Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:
+55°	61.74	6.31
+62°	62.88	6.00
+70°	64.89	5.51
+84°	68.84	4.61
+91°	77.21	3.00 Schmpkt.

¹ Über die graphische Darstellung vergl. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Die Kurve zeigt schon bei den tiefen Temperaturen eine schwache Krümmung, welche mit der Temperaturzunahme wesentlich wächst. Der Schnittpunkt beider Kurven liegt bei etwa 55° .

Die Kurve des Hexahydrats ist bis -21° verfolgt worden; bei dieser Temperatur ist das Hydrat noch stabil, und es ist bei derselben nicht möglich, ein wasserreicheres Hydrat zu erhalten. Dies gelingt jedoch auf dem Wege über das Kryohydrat leicht.

Der kryohydratische Punkt liegt bei -29° ; beim Aufthauen hinterläßt das Kryohydrat ein Krystallpulver, dessen Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte ergaben:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:
-26°	39.45	15.62
-28.5°	40.40	15.02
-20.5°	42.77	13.61

Diese Punkte liegen nicht auf der Verlängerung der Kurve des Hexahydrats, sondern gehören der Kurve eines neuen, wasserreicheren Hydrats an, welche die Kurve des Hexahydrats bei etwa -22° schneidet. In seinem Kurvenverlauf ist das neue Hydrat den wasserreichsten Hydraten der anderen hier untersuchten Nitrate sehr ähnlich; es dürfte ihm daher auch die analoge Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zukommen.

Zur Vervollständigung des Kurvenbildes wurde auch hier die Gefrierpunktskurve bestimmt, für welche die folgenden Werte gefunden wurden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:
-14°	29.49	24.32
-18°	32.85	20.80
-22°	36.35	17.81

VI. Nickelnitrat.

Bei der großen Ähnlichkeit von Nickel und Kobalt war hier von vornherein hinsichtlich der Salzhydrate eine weitgehende Analogie zu erwarten. Bei Zimmertemperatur krystallisiert das Nickelnitrat als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und zwar anscheinend isomorph mit dem entsprechenden Kobaltnitrat.

Über Schwefelsäure verliert es in 8 Tagen etwa 12.5 % oder 2 Mol. Wasser, ohne daß der Verlust damit zum Stillstand gekommen wäre.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
49.7 % H_2O	47.1 % H_2O	49.1 % H_2O	48.4 % H_2O

Für die Eiskurve ergaben die Gefrierpunktsbestimmungen folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:
−15°	30.63	23.00
−18.5°	33.58	20.08
−23°	37.29	17.07

Die Eiskurve läuft, wie aus den Kurvenzeichnungen zu ersehen, dicht neben der Eiskurve des Kobaltnitrats her.

VII. Kupfernitrat.

Das Kupfernitrat ist in zwei verschiedenen Hydratformen bekannt. Unter +26° krystallisiert es, wie bereits GRAHAM¹ angiebt, in tafelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dies Hydrat verwittert im Vakuum über Schwefelsäure und verliert 18.3% oder 3 Mol. Wasser, es schmilzt, wie ORDWAY² fand, bei 26.4° und zerfällt, wenn man grössere Mengen anwendet, bei dieser Temperatur in das wasserärmere Salz und eine Flüssigkeit, welche eine gesättigte Lösung desselben vorstellt.

Die Formel des wasserärmeren Salzes ist, wie bereits bekannt, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Meine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
27.8 % H_2O	22.5 % H_2O	22.8 % H_2O

Läfst man die Lösung des Kupfernitrats oberhalb 26° langsam verdunsten, so erhält man die Krystalle des Trihydrats in schönen Säulen. Sie schmelzen nach ORDWAY bei 114.5°; die entstandene Lösung beginnt bei 170° unter Abgabe von Salpetersäure zu sieden.

¹ *Ann. Pharm.* 29, 13.

² *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [2] 27, 15.

Die Unfähigkeit des Kupfernitrats, mit weniger als 3 Mol. Wasser zu existieren, erkannte bereits GRAHAM,¹ welcher fand, daß das Salz schon bei 65° allmählich in basisches Salz übergeht, und daß man es aus Kupferoxyd und Salpetersäure nur erhält, wenn die letztere höchstens das spez. Gewicht 1.42 hat; ist die Säure konzentrierter, so erhält man gröstenteils basisches Salz.

Die Löslichkeitsbestimmungen für das Hexahydrat ergaben folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
– 21°	39.52	15.94
– 10°	42.08	14.34
0°	45.00	12.73
+ 10°	48.79	10.93
+ 18°	53.86	8.90
+ 20°	55.58	8.32
+ 26.4°	63.39	6.00 Schmpkt.

Wie ein Blick auf die Zeichnung lehrt, unterscheidet sich die Kurve für das Kupfernitrat sehr bemerklich von denjenigen der übrigen Nitate. Während die letzteren vorwiegend geradlinig verlaufen, ist die Kupferkurve in ihrem ganzen Verlauf stark aufwärts gekrümmt. Die Löslichkeit besitzt also einen fortwährend steigenden Temperaturkoeffizienten.

Für die Löslichkeit des Trihydrats wurde gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
+ 25°	60.01	6.94
+ 30°	60.44	6.82
+ 40°	61.51	6.52
+ 50°	62.62	6.22
+ 60°	64.17	5.82
+ 70°	65.79	5.42
+ 80°	67.51	5.01
+ 114.5°	77.59	3.00 Schmpkt.

Hier ist das Umgekehrte zu sagen, wie für das Hexahydrat. Die Kurve für das Trihydrat verläuft im Vergleich mit denen der übrigen Nitate in der entsprechenden Modifikation ungewöhnlich flach. Sie schneidet die Kurve des Hexahydrats bei etwa +24.5°;

¹ l. c.

unterhalb dieses Punktes ist also das Hexahydrat, oberhalb desselben das Trihydrat stabil.

Auch vom Kupfernitrat existiert bei tiefen Temperaturen eine wasserreichere Modifikation, welche sich aus dem Kryohydrat beim Schmelzen ausscheidet. Da der kryohydratische Punkt bei nicht sehr tiefer Temperatur (-24°) liegt, so konnte das wassereichere Hydrat zum Zweck der Analyse ohne große Schwierigkeiten durch Absaugen aus dem schmelzenden Kryohydrat isoliert werden.

Die Analyse ergab $9\text{H}_2\text{O}$ als Wassergehalt:

Berechnet		Gefunden
für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
49.0 % H_2O	46.4 % H_2O	46.8 % H_2O

Bei dieser Analysenangabe ist bereits die ungefähre Menge der anhaftenden Mutterlauge in derselben Weise wie beim Nickelnitrat in Abzug gebracht.

Von diesem Hydrat wurden folgende Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
-23°	36.08	18.45
-21°	37.38	17.39
-20°	40.92	15.04

Die Kurve schneidet die Kurve des Hexahydrats bei etwa -20.5° und endet im kryohydratischen Punkt bei -24° ; das Hydrat ist also für ein verhältnismäßig geringes Temperaturintervall beständig. Bei -24° setzt die Gefrierpunktskurve ein, für welche gefunden wurde:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
-16°	30.93	23.26
-20°	34.29	19.96

VIII. Cadmiumnitrat.

Die Nitrate der Zink-Eisengruppe sind mit den erwähnten Metallnitraten abgeschlossen; wollte man versuchen, die Reihe fortzusetzen, so würde man zunächst an das Cadmium denken müssen, für dessen Zugehörigkeit die in der Vitriolreihe gemachten Er-

fahrungen zu sprechen scheinen. Von dem Cadmiumnitrat ist jedoch kein Hydrat mit 6 Mol. Wasser bekannt. Immerhin aber lag es nahe, zu versuchen, ob nicht auch in der Nitratreihe irgendwo ein Anschluß des Cadmiums an die Zink-Eisengruppe zu finden sei; die Untersuchung des Cadmiumnitrats möge daher hier mit angeführt werden.

Das Salz krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in strahlig zusammengehäuften Säulen und Nadeln von der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Analyse des Salzes fand ich einen Wassergehalt von 23.87%; die obige Formel verlangt 23.45% Wasser. An feuchter Luft zerfließt das Salz; es schmilzt nach v. HAUER bei 100°, ich fand in Übereinstimmung mit ORDWAY den Schmelzpunkt bei 59.5°. Das geschmolzene Salz fängt bei 132° an zu sieden, und die Lösung bleibt klar, bis etwa $\frac{3}{4}$ des Wassers entwichen ist.

Erhält man das geschmolzene Tetrahydrat einige Tage auf einer Temperatur von etwa 65°, so krystallisieren kleine Nadeln aus, die einem wasserärmeren Hydrat angehören, aber nur schwer aus der viskosen Lösung zu isolieren sind. Meiner Analyse nach haben sie die Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
13.25 % H_2O	13.60 % H_2O

Der Schmelzpunkt dieses Hydrats liegt jenseits 130°, wo bereits Zersetzung eintritt. Die Löslichkeit desselben ist nicht verfolgt worden. Die Löslichkeitsbestimmungen für das Tetrahydrat ergaben folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:
0°	52.31	11.96
+18°	55.90	10.34
+30°	58.40	9.34
+40°	61.42	8.24
+59.5°	76.54	4.00 Schmpkt.

Die Kurve des Tetrahydrats hat zweifellos eine rückläufige Fortsetzung, denn man kann Lösungen von dem Hydrat herstellen, welche weniger als 4 Mol. Wasser enthalten; dieselben sind aber

so viskos, daß es fast unmöglich erscheint, Bestimmungen mit einiger Sicherheit auszuführen. Man kann jedoch die Kurve so weit verfolgen, daß die gesättigte Lösung weniger als 2 Mol. Wasser enthält, ohne daß die „Neutralität“ des Salzes sich geändert hat.

Unter 0° setzen sich die Krystalle des Tetrahydrats in der Lösung langsam in eine wasserreichere Modifikation um; diese Umsetzung geht wesentlich schwerer von statten als bei den anderen Nitraten, kann aber beschleunigt werden, wenn man die übersättigte Lösung auf etwa -30° abkühlt; unter plötzlicher Temperatursteigerung bis -16° tritt dann die Bildung des Kryohydrats ein, aus welchem beim Aufthauen die wasserreichste Modifikation isoliert werden kann. Es würde wohl auch möglich sein, das Hydrat in größeren Krystallen zu gewinnen, doch sind nach dieser Richtung keine Versuche gemacht worden.

Nach der Analyse kommt dem neuen Hydrat die Formel $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ zu.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
43.37 % H_2O	40.80 % H_2O	41.64 % H_2O

Für die bei den einzelnen Temperaturen gesättigten Lösungen dieses Hydrats wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:
-13°	37.37	21.98
-1°	47.33	14.59
$+1^{\circ}$	52.73	11.76

Dieses neunfache Hydrat ist also bei niedriger Temperatur relativ wenig löslich, hat aber einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten; seine sehr steile Kurve schneidet diejenige des Tetrahydrats bei etwa $+1^{\circ}$ und endigt bei -16° im kryohydratischen Punkt. Hier schließt sich die Eiskurve an, für welche die folgenden Punkte gefunden wurden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:
-9.5°	30.68	29.64
-13°	35.62	23.70
-14.5°	35.91	23.41

Ein Hexahydrat konnte nicht aufgefunden werden; obwohl man hier ein solches nicht zur Vergleichung mit den anderen Nitraten heranziehen kann, liegt doch in der Existenz des Hydrats mit 9 Mol. Wasser etwas Gemeinsames, wodurch der Anschluß des Cadmiums die Metalle der Zink-Eisengruppe gerechtfertigt erscheint.

Aus der Figur ist ersichtlich, daß die analogen Nitrate von Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer in der Modifikation mit 6 Mol. Wasser analoge Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Das Magnesium einerseits und das Kupfer andererseits zeigen die stärksten Abweichungen; das erstere hat eine besonders flache, das letztere eine besonders steile Löslichkeitskurve; wie bemerkt, wird die erwähnte Metallgruppe auch in elektrochemischer Beziehung von den genannten Metallen begrenzt, insofern das Magnesium am positiven, das Kupfer am negativen Ende der Reihe steht.

Der Versuch, die Hexahydrate nach ihrer Löslichkeit in die Reihe zu ordnen, ergibt nach der Vergleichstemperatur verschiedene Bilder. Man hat z. B. die Reihenfolge:

Für 20°:	Für 0°:
Mangan,	Mangan,
Kupfer,	Zink,
Zink,	Magnesium,
Kobalt,	Kobalt,
Nickel,	Nickel,
Magnesium,	Kupfer,
Eisen.	Eisen.

Von einer Reihenfolge kann daher nur unter Berücksichtigung der Temperatur gesprochen werden.

Obwohl die Hydrate mit 6 Mol. Wasser bei den meisten Salzen zwischen -10° und -20° durch Wasseraufnahme zerstört werden, kann man sich doch ihre Löslichkeitskurven geradlinig verlängern. Die Kurve des Magnesiumnitrats würde dann bei etwa 36° die Mangannitratkurve kreuzen, und das Magnesiumsalz würde bei dieser Temperatur das löslichste sein, während das Kupfersalz sich dem unteren Ende der Skala genähert hätte. Diesem Zustande würde also die Reihe entsprechen:

Magnesium,	Nickel,
Mangan,	Eisen, }
Zink,	Kupfer. }
Kobalt,	

welche einige Ähnlichkeit mit der „elektrischen Spannungsreihe“ besitzt.

Sucht man nach vergleichbaren Salzen der entsprechenden Metalle mit anderen Säuren, so erscheinen die Chloride wegen ihres wechselnden Gehaltes an Krystallwasser nicht geeignet, sie sind auch wohl in wesentlich anderer Reihenfolge löslich, die Sulfate jedoch zeigen (gemäß den Versuchen von ETARD) bei 0° eine Reihenfolge in der Löslichkeit, welche mit der Nitratskala fast identisch ist. Die gesättigten Lösungen haben bei 0° die Zusammensetzung:

MnSO ₄	+ 17.4	H ₂ O.
ZnSO ₄	+ 23.0	„
MgSO ₄	+ 23.6	„
NiSO ₄	+ 34.2	„
CoSO ₄	+ 50.8	„
FeSO ₄	+ 56.5	„
CuSO ₄	+ 79.5	„

Weitere Untersuchungen müssen ergeben, wie diese Übereinstimmung zu erklären, und ob sie auch bei anderen Salzen zu finden ist. Möglicherweise sind hier im Sinne von NERNST und BODLÄNDER¹ elektrochemische und thermische Einflüsse maßgebend. Um dies zu entscheiden, bedarf es vor allen Dingen zahlreicher vergleichender Versuche, welche, wie diese Mitteilung, in erster Linie das statistische Material über die Löslichkeit vervollständigen müssen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 55.

Charlottenburg, Physikalisch-technische Reichsanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1899.

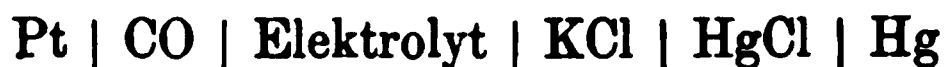
Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases.

Von
VICTOR HOEPER.

Mit 4 Figuren im Text.

I. Das Kohlenoxydpotential.

Von Hrn. Prof. R. LORENZ wurde mir die Aufgabe gestellt, das Kohlenoxydpotential zu untersuchen. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob Kohlenoxyd an einer Platinelektrode gegen verschiedene Elektrolyten ein Potential liefert und zu diesem Zwecke die Kette



gemessen werden.

Beschreibung des Apparates und Methode der Messung.

Als Elektrolyt diene zunächst verdünnte Salzsäure, über deren Konzentration weiter unten speziellere Angaben folgen.

Das Potential $\text{KCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ wurde durch eine OSTWALD'sche Normalelektrode dargestellt. Die Normalelektrode mündete in ihrem oberen Teile in ein oben erweitertes Glasrohr. Das Gefäß zur Aufnahme der Gaselektrode bestand aus einem kurzen, dickwandigen Probiercylinderchen, mit einem seitlichen Ansatz. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, den Ansatz in schieferm Winkel nach unten gegen das Röhrchen geneigt verlaufen zu lassen, wie nebenstehende Figur 1 zeigt.

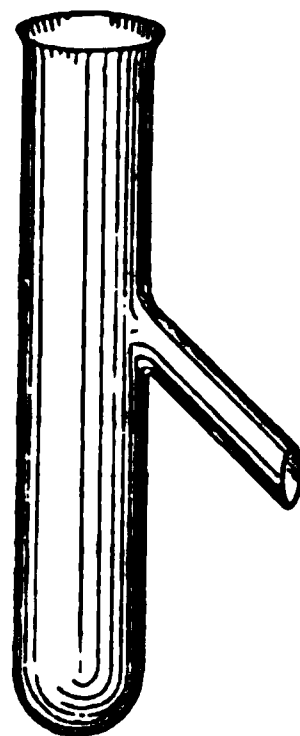


Fig. 1.

Das Ansatzrohr besitzt einen Knick und ist an seinem Ende einfach rund geschmolzen (nicht mit aufgebogenem Rande). Die Schiefelage dieses Rohres ist zweckmäßig, damit die meist in dem Rohre vorhandenen Luftblasen entfernt werden können.

Bei anderen Versuchen wurde das Rohr vor dem Knick unterbrochen und ein Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn dazwischen geschaltet. Das Ende des Rohres wird durch einen auf die Normalelektrode passenden, gut luftdicht schließenden Kautschukstopfen ge-

schoben und hierauf mit einer Pergamentmembran umwickelt, die am Rande mit Paraffin abgedichtet wird. Die Umwicklung mit Pergamentmembran kann namentlich dann unterbleiben, wenn das Ansatzrohr beim Nichtgebrauch des Apparates zugleich durch den Quetschhahn abgeschlossen und damit in zwei Teile gesondert wird. In dem engen Ansatzrohr ist die Vermischung für die kurze Zeit der Messung ganz unbedeutend. Der Quetschhahn wurde aus demselben Grunde geschlossen, wenn Gasströme längere Zeit auf die Elektrode einwirkten.

Als Elektrode diente ein platinirtes Platinblech, dessen Platinierung in der üblichen Weise vollzogen war. Der Platinzuleitungsdraht, sowie ein Gaszuführungs- und ein Gasableitungsrohr sind durch einen Kautschukstopfen in das Gefäß eingeführt. Während des Gasdurchganges wird die Elektrode vom Gase bespült. Die Dimensionen der Elektrode sind: 6 cm \times 1 cm.

Das Kohlenoxyd wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen von Oxalsäure und Schwefelsäure oder auch durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit konz. Schwefelsäure (9 Tl.) dargestellt.

Um eine Verunreinigung des Kohlenoxyds durch die Luft zu vermeiden, die sich vor der Reaktion in den Entwicklungsapparaten befand, wurde ein beträchtliches Quantum des Gases (etwa 5 bis 7mal das Volumen der Entwicklungsapparate) gebildet, bevor das zu verwendende Kohlenoxyd gesondert aufgefangen wurde.

Zur Aufbewahrung zeigten sich die gewöhnlichen Gasometer als unzweckmässig, weil auf die Dauer undicht. Dagegen bewährt sich durchaus eine umgestülpte, grofse Literflasche mit zweifach durchbohrtem Kautschukstopfen, durch den zwei Glasröhren führten, ihrerseits mit den übrigen Teilen des Apparates durch Schläuche verbunden und durch Quetschhähne, wenn nötig, abgeschlossen. Nach 3 Monaten zeigte sich noch deutlich bei einer verschlossen gewesenen Flasche die Druckdifferenz des Gases infolge der verschiedenen Zimmertemperaturen.

Bevor bei den Untersuchungen des Pt | CO-Potentials das Kohlenoxyd die Elektrode bestrich, war dasselbe noch mehrfach gewaschen. Aus einer mehr als 1 m höher stehenden Mariotte'schen Flasche wurde destilliertes Wasser in das Gasometer eingeprefst und so das Kohlenoxyd aus dem Gasometer verdrängt und infolge des grofsen Überdruckes bequem durch folgende Apparate gedrückt:

1. durch Natronlauge zur Entfernung von Resten von CO₂, (und SO₂),

2. durch ein Zehnkugelrohr, gefüllt mit Pyrogallussäure, zur Absorption von Sauerstoff.

3. Bei verschiedenen späteren Versuchen wurden noch weitere Probiereylinderchen mit Salzsäure, Barytwasser u. s. w. diesem Systeme eingefügt, durch welche das Kohlenoxyd hindurchgepresst wurde. Bei den einschlägigen Versuchen wird dies weiter besprochen werden.

Das Kohlenoxydgas wurde zum kleineren Teil in dem Probiereylinder, in dem das Potential $\text{Pt} \mid \text{CO}$ bestimmt wurde (5), absorbiert, zum größeren Teile nach dem Verlassen des Probiereylinders wieder aufgefangen in einer umgestülpten, wie oben beschriebenen Gasometerflasche Nr. 2, die zu Anfang mit destilliertem Wasser gefüllt war.

War aus dem ersten Gasbehälter alles Kohlenoxyd durch das eingepresste Wasser verdrängt, so konnten einfach Nr. 1 und 2 vertauscht und um aus Nr. 2 Kohlenoxyd durch den Apparat gepresst werden. Es sei hier noch bemerkt, daß die Glasröhren, welche durch die Kautschukstopfen in die Probiereylinder führten, nicht zur Haaröhrspitze ausziehen sind, da bei der Bildung von Niederschlägen (wie z. B. von BaCO_3) sich die feinen Röhrchen leicht in der Spitze verstopfen. Eine weitere kleine Vorsichtsmaßregel besteht darin: daß beim unbenutzten Stehenlassen die Kautschukschläuche, welche die verschiedenen Teile des Apparates verbinden, durch Quetschhähne abgeschlossen werden und so ein Übersteigen von Flüssigkeit in ein benachbartes Gefäß unmöglich gemacht wird.

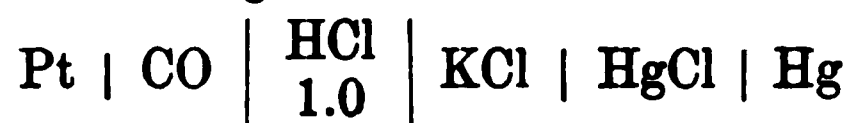
Bei diesen Messungen kam ein Uppenborngalvanometer von M. Th. EDELMANN in München zur Verwendung, das durch einen vorgeschalteten Ballastwiderstand meist von 7000—10000 Ohm in ein Voltmeter umgewandelt wurde. Die Aichung wurde mit einem Trockenelemente (Wattelement) vorgenommen, das von Zeit zu Zeit mit einem Clarkelement verglichen wurde.

Besonders bequem erwies sich später durch seinen konstanten Wert ein kleiner Bleiakкумуляtor als Aichungselement.

POGGENDORF's Kompensationsmethode wurde nur in wenigen Fällen gebraucht, fast ausschließlich kam FECHNER's Methode der Hintereinander- und Gegeneinanderhaltung der Elemente zur Anwendung.

Das Einzelpotential des Kohlenoxyds.

Es wurde die Kette gemessen:



Eine völlige Konstanz der erhaltenen Werte konnte nicht erzielt werden. Die Spannung der Kette stellt sich sehr schwer ein. Erst nach stundenlangem Durchleiten der Gase erwiesen sich die Werte als einigermaßen konstant.

Es seien im folgenden die Resultate einiger Messungen mitgeteilt:

	Spannung der Kette	Potentialsprung Pt CO HCl	Temp.
1	0.071	−0.631	15°
2	0.11	−0.67	10°
3	0.099	−0.66	15°
4	0.088	−0.648	10°
5	0.103	−0.66	10—12°
6	0.046	−0.606	5°
7	0.17	−0.73	17—20°
8	0.14	−0.70	17—20°
9	0.15	−0.71	17—20°

Die Stromrichtung ging stets im Element vom Quecksilber zum Kohlenoxyd; zur Ermittlung des Kohlenoxydpotentials wurde daher die Spannung der Kette zu dem Werte für die Normalelektrode addiert. Für letztere wurde −0.56 angenommen, da die Chlorkaliumlösung normal war.

Einfluß einer Beimengung von Luft oder Sauerstoff.

Die hier angeführten Versuche sind ausgeführt mit Gasen von verschiedener Reinheit. Das Kohlenoxydgas in Versuch 1 und 2 enthielt ca. 9 Volumprocente O₂ und 6.3 Volumprocente CO₂. Beide Gase gelangten mit dem Kohlenoxyd an die Elektrode.

In Versuch 3 kam dasselbe Gas zur Verwendung, jedoch wurde das Kohlendioxyd durch Waschen abgefangen.

In Versuch 4 und 5 enthielt das Gas nur 1—2% Sauerstoff und war frei von Kohlendioxyd. Der Sauerstoff wurde teilweise durch Pyrogallussäure entfernt.

Das Gas des Versuches 6 war höchstens bis zu 1 Vol.-% O verunreinigt.

Es waren also bei diesen Versuchen die im Abschnitt: Darstellung des Kohlenoxyds u. s. w. oben erwähnten Vorrichtungen zur Reinigung des zugefügten Gases noch nicht in ihrem ganzen Umfange angebracht. Diese kamen aber im vollen Maße bei den 3 letzten Versuchen zur Anwendung.

Aus den 9 gegebenen Beobachtungen würde ein Potential von −0.67, für Pt | CO in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl, gemessen gegen die Normal-

elektrode resultieren. Es liegt aber wohl der Wert in Wahrheit zwischen 0.67 und 0.72, da die letzten Versuche am maßgebendsten sind, hier auch ein Überdiffundieren von KCl der Normelektrode in die Salzsäure und damit ein Fallen des Potentials ganz ausgeschlossen war.

Um nun den Einfluß abzuschätzen, den eventuell vorhandener Sauerstoff auf das Potential ausüben könnte, untersuchten wir zunächst die Kette



Stromrichtung im Element vom Quecksilber zum Platin. Spannung der Kette 0.426. Hieraus ergibt sich das Potential

$$\text{Pt} \mid \text{Luft} \mid \text{HCl } 1/1 = -0.99.$$

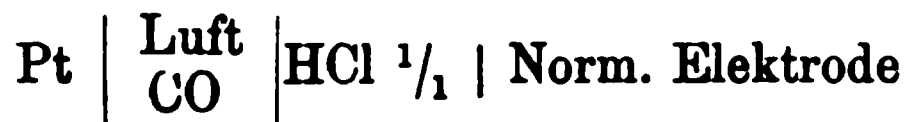
Reiner Sauerstoff ergab an unserer Elektrode: Stromrichtung in der Kette vom Quecksilber zum Platin; Spannung 0.553. Das Potential ist

$$\text{Pt} \mid \text{O}_2 \mid \text{HCl } 1/1 = -1.113.$$

Blieb der Apparat längere Zeit stehen ohne Quetschhahnverschluss zwischen dem Chlorkalium der Normalelektrode und der Salzsäure, die als Elektrolyt diente, so fielen die Werte für den beobachteten Potentialsprung ein wenig (—1.0 bis —0.9). Dies rührt davon her, daß Chlorkalium in die Salzsäure diffundiert. Der Potentialsprung $\text{Pt} \mid \text{O}_2 \mid \text{NaCl}$ ist von H. WEHRLIN im hiesigen Laboratorium zu ca. —0.90 bestimmt worden, was mit Obigem im Einklang steht.

Verschiedene Gemische von Luft und Kohlenoxyd ergeben Werte, die zwischen den bisher erwähnten Zahlen liegen.

In der Kette



ergab sich die Stromrichtung vom Quecksilber zum Platin. Spannung 0.15—0.18. Hieraus ergibt sich das Potential

$$\text{Pt} \mid \begin{array}{c} \text{Luft} \\ \text{CO} \end{array} \mid \text{HCl } 1/1 = -0.71 \text{ bis } -0.74.$$

Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht diese Übergänge:

Sauerstoff und Luft	—1.1 bis —0.9,
Gemische von Luft und Kohlenoxyd		—0.74 bis —0.71,
reines Kohlenoxyd	—0.70 bis —0.60.

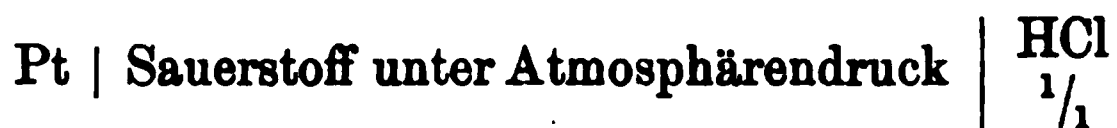
Verdünnungspotentiale und Mischpotentiale.

Man könnte nach dieser Zahlenreihe zu der Annahme geneigt sein, das Sauerstoffpotential gehe zurück, infolge Verdünnung des Sauerstoffes durch ein zweites indifferentes Gas, Kohlenoxyd, oder aber Kohlenoxyd liefere zugleich mit Sauerstoff an der Platinelektrode ein Potential. Dieses Mischpotential wäre alsdann eine Funktion der Lösungsdrucke von CO und von O₂.

Zunächst sei die erste Annahme besprochen, die sich rechnerisch überblicken läßt.

In diesem Falle müßte das Potential -0.75 ebenfalls ein Sauerstoffpotential sein. Der Verdünnungsgrad möge für diesen Fall berechnet werden.

Das Potential der Elektrode



ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 = 1/2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{C},$$

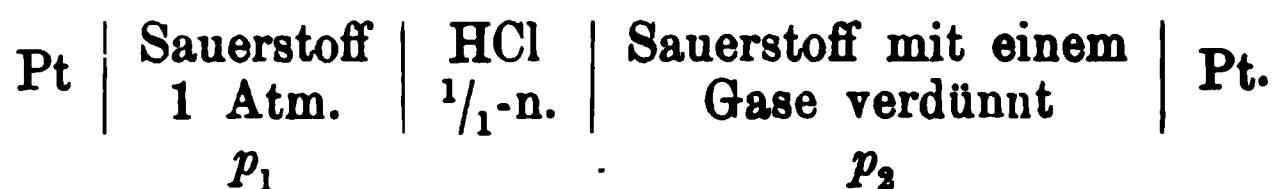
in welcher R die Gaskonstante, T die Temperatur in absoluter Zählung, P_1 den elektrolytischen Lösungsdruck des unter 1 Atmosphäre Druck stehenden Gases und C den osmotischen Druck der Sauerstoffionen in der Lösung, proportional der Ionenkonzentration, bedeutet.

Es möge nun der Partialdruck des Sauerstoffes durch ein indifferentes, beigemengtes Gas verringert werden, während der totale Druck des Gemisches stets 1 Atm. bleibt. Dann sei

$$\pi_2 = 1/2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{C}.$$

π_2 ist das nun entstandene Potential bei dem dem Partialdruck des Sauerstoffes entsprechenden, jetzt vorhandenen Lösungsdruck P_2 , die Konzentration der Sauerstoffionen ist unverändert geblieben.

Denken wir uns nunmehr aus zwei derartigen Elektroden die Kette gebildet:



p_1 und p_2 seien die Gaspartialdrucke des Sauerstoffes, entsprechend dem jeweiligen Lösungsdruck P_1 und P_2 .

In einer derartigen Kette wird der positive Strom von dem verdünnten Sauerstoff zum konzentrierten Fließen, weil Sauerstoff als negatives Ion an der konzentrierten Seite in Lösung gehen wird. Die elektromotorische Kraft e ergibt sich zu

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{C} - \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{C}.$$

Hieraus ist

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Die Arbeit, welche von dieser Kette geleistet wird, läßt sich aber auch noch auf anderem Wege berechnen. Es wird bei der Betätigung derselben Sauerstoff vom Partialdruck p_1 auf den Partialdruck p_2 auf isothermem und reversiblen Wege gebracht. Hierbei wird, wenn 1 g Mol. Sauerstoff dilatiert wird, die Arbeit (A) gewonnen

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Diese Arbeit entspricht aber der elektrischen Energie $4Fe$, da ein 1 g Mol. Sauerstoff $= O_2$ mit 4 Valenzen in Lösung geht.

Mithin ist

$$4Fe = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

und folglich

$$e = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Dies ergibt

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{p_2} = \ln \frac{P_1}{P_2},$$

oder

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1^2}{P_2^2}.$$

Wir können nunmehr in der Gleichung für die elektromotorische Kraft der Kette statt der Lösungsdrucke die (gegebenen) Partialdrucke einsetzen und erhalten

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}.$$

Es ist nun gegeben π_1 , das Potential von reinem Sauerstoff (100%). p_1 dessen Partialdruck = 1 Atmosphäre.

Je nachdem man π_2 oder p_2 als gegeben ansieht, läßt sich die eine oder die andere dieser beiden Größen berechnen.

Es möge nun hiernach die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnet werden, welche, wie in obigen Versuchen nötig wäre, um in unserer Reihe etwa das Potential -0.75 zu erzeugen.

Die Gleichung
$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}$$

ergibt für $\pi_1 = 1$ (Sauerstoff in HCl) und $p_1 = 1$ Atm. und bei gleichzeitigem Einsetzen der Konstanten und Übergang zu dekadischen Logarithmen

$$\begin{aligned} 0.75 &= 1.1 - \frac{0.0002}{2} T \cdot \log \frac{1}{\sqrt{p_2}} \\ &= 1.1 + 0.0001 T \cdot \frac{1}{2} \log p_2, \end{aligned}$$

für $T = 300^\circ$ erhalten wir

$$\log p_2 = \frac{(0.75 - 1.1)2}{0.0001 \cdot 300} = -23.3.$$

Der Partialdruck des Sauerstoffes müßte also

$$p_2 = 10^{-23.3} \text{ Atm. betragen.}$$

Dieses Ergebnis entspricht aber in keiner Weise den analytischen Befunden. Wir treffen bei diesen vielmehr für das gewählte Potential $\text{Pt} | \text{CO} = -0.75$ durchaus endliche Mengen von Sauerstoff an. Die Erklärung, daß das Kohlenoxyd als ein ausschließliches und indifferentes Verdünnungsmittel für Sauerstoff bei den gemessenen Ketten wirken könnte, ist nach diesen Rechnungen als unhaltbar zu betrachten.

Die zweite Annahme schreibt dem Kohlenoxyd ein eigenes Potential zu. Sei dasselbe für reines Kohlenoxyd in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl $= -0.67$ Volt.

Das Potential des Sauerstoffes $\text{Pt} | \text{O}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl, wobei der Sauerstoff durch Zerlegung von Natronlauge vermittelt des elektrischen Stromes gebildet wurde, ergab konstant -1.113 Volt.

Aus diesen beiden Potentialen -1.113 und -0.67 wird infolge gleichzeitigen Aufleitens der beiden Gase auf dieselbe Platinelektrode ein Mischpotential resultieren.

NERNST¹ bestimmte die Potentialdifferenz, welche sich einstellt, wenn zwei Metalle von verschiedener Lösungstension gleichzeitig die Lösung verlassen. Es herrscht alsdann die Bedingung, daß die

¹ Zeitschr. phys. Chem. 22, 539.

Potentialdifferenz für jedes der abgeschiedenen Metalle gegen seine Ionen die gleiche sein muß. Wenn z. B. eine Lösung Zn- und Hg-Ionen in gleicher Konzentration enthält, so ist eine Zn-Amalgam-elektrode damit im Gleichgewicht, falls die Konzentration des Zinks in der letzteren im Vergleich zum Quecksilber verschwindend klein ist. Dieses Gleichgewicht der Ionenreaktion wird sich bei den gegebenen Körpern stets einzustellen suchen durch Veränderung der Amalgam- oder auch der Lösungskonzentration. Chemisch gesprochen bedeutet dies: Zn, zusammengebracht mit Quecksilbersalzen, fällt die letzteren und geht selbst in Lösung; es kann Quecksilber chemisch substituieren. Gase können das gleiche Verhalten zeigen, z. B. Cl und Br.

Anders wird die Sache, wenn die fraglichen Stoffe chemisch nicht substituierbar sind, was bei gleichionigen Stoffen der Fall sein kann, bei solchen mit entgegengesetzten (+ und —) Ionen stets der Fall sein wird. Alsdann würde z. B. eine mit zwei derartigen Gasen von verschiedenen Lösungsdrücken belegte Platinelektrode, in eine Flüssigkeit getaucht, welche diese Gase als Ionen enthielte, auch ein Potential zeigen. Die Größe des Potentials käme aber nicht dadurch zu stande, daß eines der Gase die Platinelektrode bis zu Spuren verläßt, wie oben Zn aus Zn-Amalgam bis zum Gleichgewicht der Ionenreaktion heraustritt, sondern ein Mischpotential wird sich bilden, weniger oder mehr von dem arithmetischen Mittel der beiden Einzelpotentiale verschieden, je nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Stoffe und anderweitig auftretende Faktoren weniger oder mehr verschieden sind.

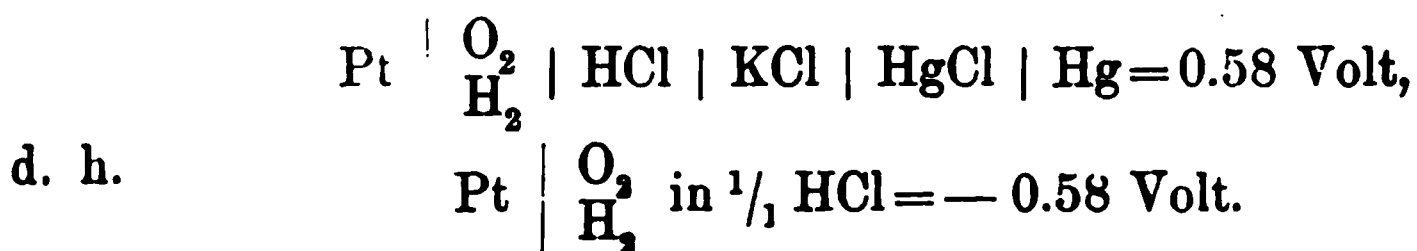
Die Elektrode ist unter solchen Umständen aufzufassen wie ein System von zwei verschiedenen parallel geschalteten, elektromotorischen Kräften. CO- und O-Ionen, die gemeinsam eine mit CO und O beladene Platinelektrode bespülen, würden dann in dieser in dieser Weise ebenso aufzufassen sein.

Vielleicht steht mit dieser Anschauung im Einklang ein allmähliches Ansteigen des Pt | CO-Potentials beim Durchsaugen von Luft (um ca. 0.1 Volt), das noch weiter anstieg, als die Pt | CO-Elektrode frei 1 Stunde an der Luft lag (um weiter ein 0.1 Volt), während die Differenz zwischen Pt | O- und Pt | CO-Potential $1.1 - 0.67 = 0.34$ beträgt.

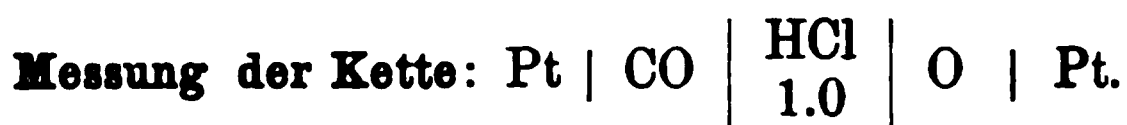
Als Parallelversuch diente die Beobachtung einer Platinelektrode, die mit Wasserstoff belegt war. Ihr Potential gegen H_2SO_4 wurde zu -0.3 Volt gemessen. Die Platinelektrode wurde an die Luft

gelegt. Nach 1 Stunde zeigte sie alsdann den Wert -0.56 Volt, der bis auf -0.76 gefallen war, als die Platinelektrode ohne weitere Wasserstoffzufuhr 4—5 Stunden in der verdünnten, nicht gegen die Luft abgeschlossenen Schwefelsäure gewesen war. Es bestand also das Bestreben, durch Diffusion von Luft in den Moor hinein und von Wasserstoff daraus weg Gleichheit des Gases im Moor mit der umgebenden Atmosphäre herzustellen. Sauerstoff kam mehr und mehr zur Geltung; ein Mischpotential ergab sich.

Bei einem zweiten Versuch, in dem Wasserstoff und Sauerstoff in ungefähr gleich starkem Gasstrom zugleich auf die Platinelektrode in $1/1$ -norm. HCl aufgeleitet wurde, ergab die Spannung der Kette



Es wurde nun dazu übergegangen, Ketten aus Kohlenoxyd und Sauerstoffelektroden zu kombinieren.



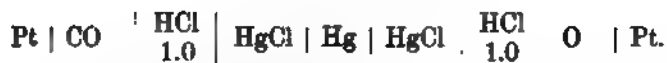
Die Messungen wurden zunächst in einem U-Rohr versucht. Hierbei ergab sich aber, daß der Sauerstoff in den CO-Schenkel hinüberdiffundiert, wobei große Mengen von CO_2 an der Elektrode gebildet werden. Der Apparat war in der Weise eingerichtet, daß das von der Elektrode abziehende Gas in Barytwasser geleitet werden konnte. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes erwies sich als sehr unregelmäßig. Zu diesen Schwierigkeiten kam auch die Unregelmäßigkeit in dem Stande des Niveaus, wenn das durchgeleitete Kohlenoxyd wieder in einem Gasometer aufgefangen werden sollte.

Es hatte bei dieser Kette den Anschein, als ob die Entwicklung von CO_2 stärker würde, wenn der elektrische Strom geschlossen ist.

Es ergaben sich folgende Werte:

Spannung der Kette:

0.547	26.75°	(im Thermostaten),
0.572	36.6—36.7°	(dieser Wert war nach 4 Stunden konstant).

Messung der Kette:

Die Zusammenstellung dieser Kette wurde aus dem Grunde gewählt, um die Niveauschwankungen, welche beim Durchleiten der Gase entstehen, und die Flüssigkeit von einem Schenkel in den andern werfen, zu vermeiden.

Es kam folgender Apparat (siehe Fig. 2) zur Anwendung: Mittels Trichters wurde in das schmalere Mittelrohr Hg eingefüllt (Schicht von ca. $1\frac{1}{2}$ cm Höhe), darüber ca. 1 cm Calomel, angefeuchtet mit $\frac{1}{1}$ -norm. KCl. Beiderseits auf die Calomelschichten kam ein mit HCl durchtränkter Wattepfropfen, zur Verhinderung der Verunreinigung der übrigen Teile des Apparates durch Calomel. Dann wurden sämtliche vier Rohre bis etwa $\frac{3}{4}$ ihrer Höhe, mit $\frac{1}{1}$ -norm. HCl gefüllt, die schmalen Mittelrohre durch gewöhnliche Pfropfen geschlossen, die weiten Seitenrohre durch Kautschukpfropfen. Durch diese führen je zwei Gasleitungsröhrchen und der Draht der Platinelektrode luftdicht in den Apparat.

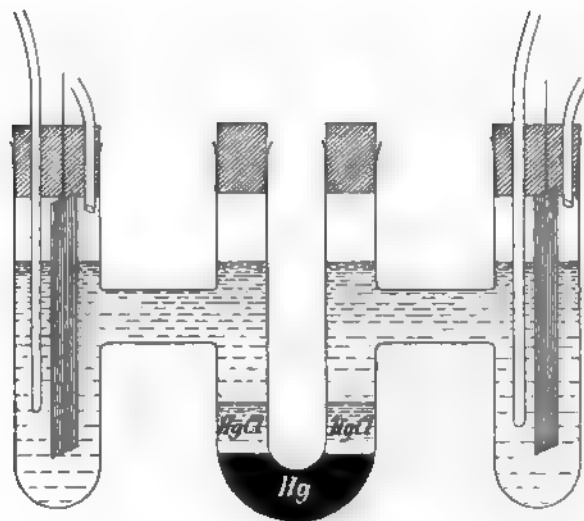


Fig. 2.

Auf diese Weise wurde die anodische von der kathodischen Abteilung unabhängig, weil das Quecksilber durch seine Schwere die Niveauschwankungen ausglich.

Es wurde bei den folgenden Versuchen auf eine sorgfältige Reinigung des Kohlenoxydgases geachtet. Dasselbe befand sich in

dem oben beschriebenen Gasometer aus einer umgestürzten Flasche. Es passierte von da ein Gefäß mit konz. Natronlauge, hierauf ein Zehnkugellohr, das mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt war. Von da an wurde es an ein platinirtes Platinblech geleitet, das sich in verdünnter Salzsäure befand. Von hier aus gelangte es in ein kleines Gefäß, das mit Barytwasser gefüllt war. Diese beiden kleinen Apparate sind nebenstehend abgebildet.

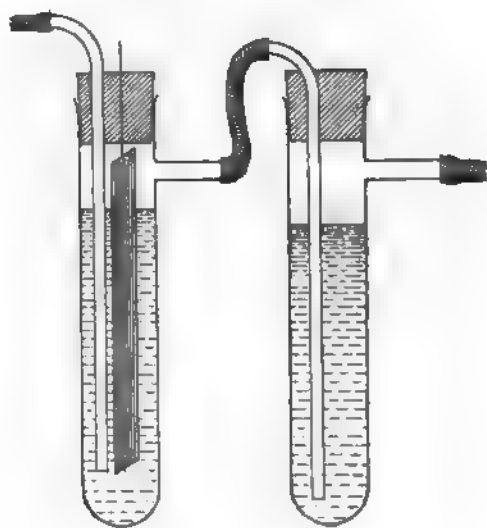


Fig. 8.

Durch dieselben sollte jede Spur von Sauerstoff dadurch entfernt werden, daß derselbe an der Platinplatte zu Kohlensäure oxydiert wurde. Das Barytwasser diente dazu, die Kohlensäure kenntlich zu machen und zurückzuhalten. In der That trübte sich das Barytwasser stets nach stundenlangem Gebrauch der Apparate spurenweise, während ein ähnliches, zwischen das Pyrogallol und vor das Platinblechrohr eingeschaltetes Barytröhrchen sich nicht trübte. Es ist hierdurch zugleich erwiesen, daß Kohlenoxyd mit Sauerstoff an einer platinirten Platinelektrode reagiert.

Die Kette befand sich im Thermostaten. Der anodische wie der kathodische Raum war gasdicht abgeschlossen. Das Kohlenoxyd bespülte in der Kette eine platinirte Platinelektrode und gelangte von da aus wiederum durch ein Röhrchen mit Barytwasser, um etwa gebildetes Kohlendioxyd aufzufangen. Alsdann wurde es wiederum in einem Gasometer aufgefangen.

Die elektromotorische Kraft auch dieser Kette war sehr unregelmäßig.

Dies zeigen die folgenden Messungen:

$t=23.25$. Spannung der Kette 0.51 Volt.
Nach einiger Zeit wurde der Wert 0.45 Volt
erhalten.

Dann 0.44 Volt.

Die Kette wurde über Nacht abgeschlossen stehen gelassen. Die elektromotorische Kraft betrug am folgenden Morgen 0.45 Volt.

Ersatz der Platinelektroden durch Kohle.

Von LUNGE ist eine Verbindung des Platinmoors mit Kohlenoxyd beobachtet worden,¹ welche die katalytische Wirkung dieser Substanz auf ein Gemenge von Äthylen und Wasserstoff fast völlig zum Verschwinden brachte. Es entstand hiernach für den vorliegenden Fall der Gaskette die Frage, ob vielleicht die Ursache der Unregelmäßigkeit der elektromotorischen Kraft einer mit CO beladenen Platinplatte auf die Bildung derselben Verbindung zurückzuführen sein würde. Um dies zu entscheiden, wurden in der Kette die Platinelektroden durch solche von Kohle ersetzt.

Zur Verwendung kam Lichtbogenkohle von CONRADTY in Nürnberg. Dieselbe ist eine Dochkohle ohne die Dochtfüllung, so daß durch die Kohle selbst die Gaszuführung vor sich gehen konnte. Eine Verbindung der Kohle mit dem Kohlenoxyd, analog der Platinkohlenoxydverbindung, ist nicht anzunehmen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Spannung der Kette 0.012 Volt.

Die Kette zeigt also zunächst eine nur sehr geringe elektromotorische Kraft. Sie wird abgeschlossen 16 Std. stehen gelassen und zeigte dann 0.35 Volt.

Hieraus ist zu entnehmen, daß die Kohlenelektroden sich viel langsamer mit Gas sättigen, als die Platinmoorelektrode. Nach weiteren 24 Stunden ist der Wert auf 0.47 Volt gestiegen.

Nach weiterem Zeitintervall wurde 0.53 Volt
und schließlich 0.57 Volt
erhalten.

¹ Z. anorg. Chem. 16, 50.

Es werden also mit Kohlenelektroden schliesslich ähnliche Werte erhalten, wie an Platinelektroden.

Eine Störung des Potentials durch die Bildung einer Platin-kohlenoxydverbindung findet nicht statt.

Langsam wächst die elektromotorische Kraft der Kette an, entsprechend der Langsamkeit, mit der die Kohlenelektrode sich sättigt, die für den vorliegenden Zweck aus recht ungünstigem (weil hartem) Materiale bestehen. Dem entspricht andererseits die Zähigkeit, mit der so gesättigte Elemente ihr Potential lange beibehalten.

Nach 10 Tagen betrug die Spannung der Kette 0.32—0.38 Volt, welche sich ziemlich gut erhielt.

Es wurde nun der gasdichte Verschluss der Kette geöffnet und Luft in die Kohlenoxydkammer geleitet. Die Spannung der Kette 0.36 Volt, zeigte also kaum einen Unterschied.

Die Kette wurde nun 2 Tage lang mit geöffneter Kohlenoxydkammer an der Luft stehen gelassen, die Spannung betrug dann 0.269 Volt.

Die letzten Versuche zeigen klar die Langsamkeit der Diffusion der Gase in Kohlenelektroden.

Mit Rücksicht auf das Ansteigen des Potentials beim Stehenlassen mit Kohlenelektroden unter Luftabschluss wurde derselbe Versuch mit Platinelektroden wiederholt. Zu diesem Zwecke war zunächst ein Kohlenoxydstrom mehrere Stunden durch das Element hindurchgeleitet. Dasselbe wurde dann gasdicht abgeklemmt.

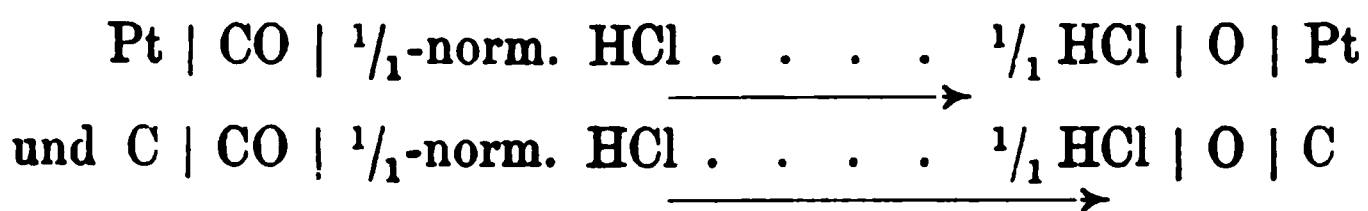
Die Spannung der Kette betrug:

nach $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen	0.38 Volt,
am 2ten Tage	0.41 Volt,
nach $2\frac{1}{2}$ Tagen	0.41 Volt.

Am 3ten Tage wurde die Kohlenoxydelektrode geöffnet und nach $\frac{1}{2}$ Std. geöffnetem Stehen zeigte die Kette die elektromotorische Kraft 0.40 Volt, bei weiterem Durchsaugen von Luft fiel der Wert langsam und betrug nach verschiedenen Messungen . . . 0.32 Volt.

Die Kohlenoxydplatinelektrode wurde nun 1 Stunde lang an der Luft liegen gelassen und dann wieder in die Kette eingesetzt. Die elektromotorische Kraft derselben betrug jetzt 0.23 Volt.

Wählen wir aus den eben angegebenen Werten der Spannung in der Kette:



etwa einen Mittelwert von 0.45 Volt, so würde dieser Wert von unserem Potential $\text{Pt} \mid \text{O}$ in $\frac{1}{1}\text{-norm. HCl} = -1.113$ abgezogen, 0.56 Volt als Spannung für $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\frac{1}{1}\text{HCl}$ ergeben. also entschieden niedriger als der Durchschnittswert von -0.67 bis -0.7 , der bei Messung von $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\text{HCl } \frac{1}{1}\text{-norm.}$ gegen die Normalelektrode gefunden war. Hingegen ergibt die zuletzt gemessene Kette mit ihrer Spannung von 0.41 Volt den Wert $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\text{HCl} = -0.70$ in völliger Übereinstimmung mit dem früheren Resultat.

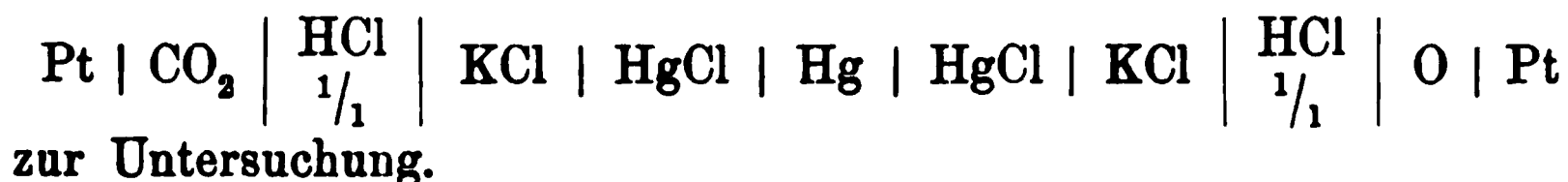
Einfluss einer Beimengung von Kohlendioxyd.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Kette



untersucht. Auf die Elektrode wurde ein Gemisch von CO_2 und CO von je ca. 50 Vol. % geleitet. Zur Ausführung des Versuches diente der Apparat Fig. 2. Salzsäure und Chlorkalium waren beiderseits, um allzu starkes Diffundieren zu verhindern, durch einen Wattepropf in den horizontalen Röhren des Apparates von einander getrennt. Das Chlorkalium wurde ohne besonderen Zweck, nur in Anlehnung an die OSTWALD'sche Normalelektrode gebraucht. Auch hier galt die gesamte Mittelpartie des Elementes ausschliesslich als Niveauequalizer. Die Spannung dieser Kette betrug zunächst 0.28 Volt, wuchs nach 1 tägigem Stehen auf 0.77 Volt und betrug nach 2 Tagen noch 0.74 Volt, nach 3 Tagen 0.64 Volt.

Um die Wirksamkeit des Kohlendioxyds für sich allein kennen zu lernen, kam die Kette



Die Kohlensäure wurde im KIPP'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure entwickelt und gelangte zunächst ungewaschen in die Kette.

Nach 1 stündigem Einleiten von CO_2 betrug die Spannung der Kette 0.07 Volt.

Die Kette wurde über Nacht gasdicht abgeschlossen, die Spannung betrug am andern Morgen 0.202 Volt. (1)

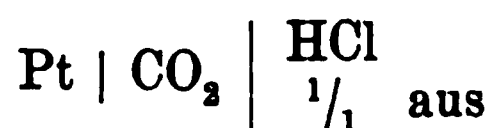
Die Platinelektrode, an der das Kohlendioxyd haftet, wird herausgenommen und geglüht, wieder in die Kette eingesetzt und neu mit CO_2 gespült. Nach 1 Stunde betrug die Spannung der Kette . . . 0.08 Volt.

Die Kette wurde über Nacht gasdicht abgeschlossen, die Spannung betrug am andern Morgen 0.185 Volt. (2)

Nach weiteren 4—5 Stunden, während welchen CO_2 eingeleitet wurde, betrug der Wert . . . 0.20 Volt. (3)

Das CO_2 war durch Wasser gewaschen.

Die Richtung des Stromes ging in der Kette von CO_2 zu O. Es berechnet sich der Wert des Potentialsprunges



1. zu -0.911 , 2. zu -0.928 , 3. zu -0.910 ,

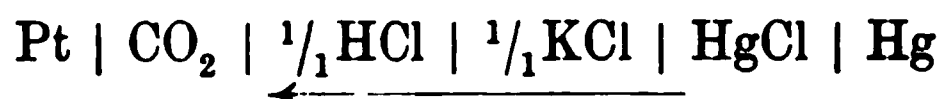
wobei die Potentialdifferenz $\text{Pt} \mid \text{O}$ in $1/1$ -norm. HCl zu -1.113 angenommen wurde, ein Wert, der sich, wie schon oben bemerkt ist, bei der Messung $\text{Pt} \mid \text{O}$ in $1/1$ -norm. $\text{HCl} - 1/1$ -norm. $\text{KCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ (also gegen die OSTWALD's Normalelektrode) für Stunden konstant ergab.

Stellung des Kohlenoxydpotentials.

Nachdem es nach den voranstehenden Versuchen den Anschein hat, als ob den Kohlenoxydgase an einer Platinmoorelektrode doch eventuell ein eigentümliches Potential zuzuweisen sein würde,¹ zielten die folgenden Versuche darauf ab, zu untersuchen, ob einem solchen eine wenigstens einigermaßen plausible Stellung in der Reihe ähnlicher chemischer Substanzen zukommen würde.

Es wurden daher eine Reihe von Messungen ausgeführt in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von den Potentialen verschiedener ähnlicher Stoffe.

1. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $1/1$ -norm. HCl gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode.



Spannung = 0.386. Der Kohlensäurestrom geht die ganze Nacht durch den Apparat 0.26. Die HCl - und KCl -Flüssigkeiten stehen übrigens, wie es stets bei diesen Beobachtungen der Fall ist, nur für den kurzen Augenblick der Messung in Verbindung. Siehe

¹ Nicht zu vergessen ist, daß hier ein wohldefinierter Elektrolyt, betreffend eventueller Kohlenoxydionen nicht vorlag.

Fig. 1 und Text dazu. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl ergibt sich zu -0.846 Volt und -0.83 Volt.

2. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2 \mid \frac{1}{1}\text{-n. Oxals.} \mid \frac{1}{1}\text{HCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg} \mid \frac{1}{1}\text{HCl} \mid \frac{1}{1}\text{-n. Oxals.} \mid \text{H} \mid \text{Pt}.$

Spannung der Kette = 0.76 .

$\text{Pt} \mid \text{H}$ in $\frac{1}{1}$ Oxalsäure = -0.221 angenommen, ergibt für:

$\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure: -0.98 .

3. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode:

Es ergibt sich für

$\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure -0.98 Volt -0.97 Volt.

4. Bedeutend kleiner ist das Potential $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in KCl -Lösung. Eine Verunreinigung der Oxalsäure durch hineindiffundiertes, KCl ließ das Potential $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $(\text{COOH})_2$ auf -0.67 sinken. Die Kette: $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. KCl (OSTWALD's Normalelektrode) ergab die Spannung -0.0024 Volt, d. h. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl = -0.54 Volt.

5. $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. KCl (gegen die Normalelektrode). Das Potential ergibt sich zu -0.58 Volt, denn die Spannung der Kette $\text{Pt} \mid \text{CO} \mid \frac{1}{1}\text{-norm. KCl} \mid \text{HgCl} - \text{Hg}$ beträgt 0.02 .

6. $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure (gleichfalls gegen die Normalelektrode) ergab die Werte -1.2 ; -1.11 ; -1.26 Volt.

7. $\text{Pt} \mid \frac{1}{1}\text{-n. Oxalsäure} \mid \text{KCl} \frac{1}{1}\text{-n.} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ ergab die Spannung 0.441 Volt, daraus Einzelpotential $\text{Pt} \mid \frac{1}{1}\text{-norm. Oxalsäure}$ = -1.01 Volt.

Es war also das Potential der Oxalsäure durch Einführen von Kohlenoxyd weiter angestiegen. Ein theoretischer Grund dafür konnte nicht angegeben werden. Bei der Kohlensäure in Oxalsäure (Versuch III und IV) könnte man etwa auf ein Mischpotential der Oxalsäure und der Kohlensäure schließen. Den Hauptanteil an der Elektrizitätsbeförderung würden alsdann die Ionen haben, welche die Oxalsäure liefert.

8. $\text{Pt} \mid \frac{1}{1}\text{-norm. Formaldehyd in Wasser}$ = -0.26 Volt.

Spuren von Sauerstoff auf die Elektrode geleitet, erhöhten sofort das Potential auf -0.44 Volt. Überhaupt zeigt sich das Potential sehr unbeständig, entsprechend der großen Oxydationsfähigkeit des Aldehyds.

9. $\text{Pt} \mid \text{Ameisensäure (verdünnt)}$ = -0.37 Volt.

Es war der Zweck, bei der Feststellung all dieser verschiedenen

Potentiale, eine Einsicht zu gewinnen über das Verhalten von Körpern, in denen die Atomgruppe CO vorkommt, gewissermaßen reduziert oder weiter oxydiert. Man kann die erhaltenen Resultate in folgende Übersicht bringen.

	Reduktion	Potential in V.
HCOH in aqua dest.	↑	−0.26
HCOOH verdünnt		−0.37
CO in KCl		−0.58
CO in HCl		−0.67 bis −0.7
CO ₂ in HCl		−0.91 bis −0.92
CO ₂ in Oxalsäure	↓	−0.98
Oxalsäure 1/1-norm.		−1.01
	Oxydation	

Hierbei zeigt sich ungefähr, daß die immer mehr und mehr oxydierten Körper ein immer tieferes Potential besitzen. In der Richtung des Pfeiles nach abwärts liegt der steigende Oxydationszustand, in umgekehrter Richtung derjenige der Reduktion.

Versuche mit anderen Körpern ergaben Resultate, die jedoch mit dieser kleinen Tabelle nicht im Einklang stehen. So wurden folgende Einzelpotentiale gegen die Normalelektrode gemessen:

Äthylalkohol ca. 3 fach normal

in 1/1-norm. HCl, unmittelbar zu Beginn

der Mischung, d. h. vor der Esterbildung = −0.99.

Methylalkohol, ca. 5 fach normal

in 1/1-norm. HCl u. s. w., wie vorher . = −1.02.

Das Potential hat Neigung (beim Stehen der Mischung, also durch Esterbildung und Oxydation), zu wachsen.

In Übereinstimmung mit der Tabelle hätten diese Körper ganz zu Anfang stehen sollen.

Das Glyoxalpotential: $\text{Pt} \left| \begin{array}{c} \text{COH} \\ | \\ \text{COH} \end{array} \right.$ war zwischen CO und HCOOH

erwartet.

Es ergab sich aber ca. 1/2-norm. in Wasser gelöst

und mit Schwefelsäure angesäuert zu = −0.88.

Dasselbe ca. 1/14-norm. = −0.94.

Über den exzeptionellen Wert von CO in Oxalsäure = −1.2 ist oben gesprochen.

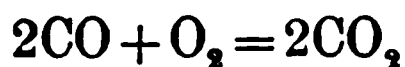
Chemische Verdünnungspotentiale.

Will man dem Kohlenoxyd als solches nicht eine ionenbildende Kraft zuschreiben, so bleibt noch die Möglichkeit zu erörtern, das

erhaltene Potential als ein „chemisches Verdünnungspotential“ aufzufassen.

An der Hand einer einfachen Berechnung liefs sich zeigen, daß das Potential $\text{Pt} \left| \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right.$ in dem oben besprochenen Falle nicht ein bloßes Sauerstoffpotential sein konnte, bei dem CO die Rolle eines mechanischen Verdünnungsmittels spiele. Dazu war die Menge des Sauerstoffes, die zugleich mit CO auf die Platinelektrode geleitet wurde, bei weitem zu groß.

Wohl aber erlaubt dieser Vorgang noch eine andere Deutung, die mit der ersteren Verwandtes hat. Auch hier würde an der Anode der Sauerstoff verdünnt. Nur — und das ist der charakteristische Unterschied — wäre die Verdünnung hervorgerufen durch die chemische Verbindung von CO und O an der Elektrode nach der Gleichung



bis zum Gleichgewicht



und sie müßte danach einen ungeheuren Grad erreichen.

Ersetzen wir in letzterer Gleichung die Gase CO, O, CO₂ durch ihre bezüglichen Drucke p_{CO} , p_{O} , p_{CO_2} , so gilt

$$\frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \text{Konstante}. \quad (1a)$$

CO hat hierbei alsdann auch kein spezifisches Potential ebenso wenig CO₂.

Bei der Überführung eines Grammmoleküls O₂ vom Druck einer Atmosphäre zu dem Partialdruck p_{O} in der Gleichung (1) würde Energie frei nach der Gleichung

$$E = RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}}}, \quad (2)$$

worin wieder T die absolute Temperatur $R=1.98$ ist; mit dieser Konstante wird die Arbeit in Grammcalthorien gemessen.

Diese Energie gewannen wir alsdann als elektrische. p_{O} ist zu berechnen.

BUCHERER bestimmte¹ nach den Angaben von DEVILLE den Bruchteil der dissoziierten Kohlensäure bei 0° C. zu

$$\frac{1.58}{10^{34.86}}.$$

¹ *Elektrotechn. Zeitschr.* 1895, 502.

In Gleichung (1) ist p_{CO} der Partialdruck von CO praktisch gleich 1 Kohlenoxyd wird ja auf die Platinelektrode im Gasstrom von 1 Atmosphäre geführt.

CO_2 bildet sich in endlicher Menge durch Vereinigung von CO und dem durch den Elektrolyten herbeigeführten Sauerstoff. (Über Bildung von CO_2 siehe die vorhergehenden Versuche.) Der Druck dieses Gases p_{CO_2} ist daher eine endliche Zahl unter 1, vielleicht $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ oder dergleichen. Wir setzen ihn gleich 1 und zeigen alsbald, daß diese Ungenauigkeit nicht weiter von Belang ist.

Infolge Gleichung (1) gilt nun nach dem GULDBERG-WAAGE'schen Massenwirkungsgesetz

$$p_{\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}^2 = K p_{\text{CO}_2}^2, \quad (3)$$

worin K den Gleichgewichtskoeffizienten der angegebenen Reaktion bei 0° bezeichnet.

Die Größen p_{CO} und p_{CO_2} fallen aus (2) heraus, da wir beide gleich 1 setzen, so daß

$$p_{\text{O}} = K.$$

K läßt sich dann einfach aus den DEVILLE-BUCHERER'schen Zahlen berechnen. CO_2 steht in der zitierten Abhandlung praktisch unter 1 Atm. Druck, CO unter $\frac{1.58}{10^{34.86}}$ und O_2 unter dem Drucke

$\frac{1}{2} \frac{1.58}{10^{34.86}}$, also nach dem GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz

$$K = \left(\frac{1}{2} \frac{1.58}{10^{34.86}} \right) \cdot \left(\frac{1.58}{10^{34.86}} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1.58}{10^{34.86}} \right)^3.$$

In unserem Falle müssen wir somit den Druck des durch Dissoziation gebildeten Sauerstoffes gleich dieser Zahl setzen

$$p_{\text{O}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1.58}{10^{34.86}} \right)^3$$

und Gleichung (2) nimmt die Form an:

$$E = 1.98 \cdot 243 \ln \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3}.$$

Die Spannung im Element ist demnach

$$\pi = \frac{1.98 \cdot 273}{4 \cdot 23039} \ln \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3} \text{ Volt},$$

das ist

$$\pi = \frac{0.0002}{4} T \log_{10} \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3} \text{ Volt} = 1.46 \text{ Volt}.$$

Ein oberflächlicher Blick auf unsere Formel zeigt jetzt auch, daß wir den endlichen Partialdruck der Kohlensäure gleich 1 setzen

konnten. Sei er in Wirklichkeit $=a$, so hätten wir streng genommen $\frac{a^2 \cdot 2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3}$ nehmen müssen; das ergäbe eine Zahl, die an unserm

Resultate 1.46 Volt etwa erst die zweite, vielleicht die erste Decimale hinter dem Komma ändern würde.

Möglich im Falle unserer Annahme wäre ja noch immerhin, daß der Sauerstoff mit größerer Geschwindigkeit der Platinelektrode zugeführt würde, als in jedem Augenblicke von dem Kohlenoxyd zur Bildung von CO_2 verbraucht wird, und ein zweiter Faktor könnte die Geschwindigkeit sein, mit der neues CO an Stelle des verbrauchten aus der umgebenden gasgesättigten Flüssigkeit in den Platinmohr eintritt.

Berechnet man nach dem FARRADAY'schen Gesetz die Menge Sauerstoff, welche pro Sekunde der Platinelektrode zugeführt wird bei einer Spannung von 0.5 Volt und einem Totalwiderstand von 10000 Ohm, wie er etwa bei unseren Versuchen gebraucht wurde, so ergibt sich $4 \cdot 10^{-9}$ g Sauerstoff. Falls Platinmoor etwa das Hundertfache seines Volumens an CO absorbierte, würde bei den Dimensionen der Elektrode und der Dicke des Moors in mm (60×10 und 10^{-2}) das Gewicht des absorbierten Kohlenoxyds $15.6 \cdot 10^{-4}$ g betragen. Zu diesen Zahlen treten alsdann die verschiedenen ebenerwähnten Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle einer Berechnung.

Aus dem Partialdruck des Sauerstoffes zu $10^{-104.58}$ ergab sich bei unserer Auffassung als Spannung der Kette 1.46 Volt.

Sauerstoffatome in der Form von Ionen werden zuwandern, solange das Element geschlossen ist. Das Element polarisierte sich stets sehr schnell; während der 20—30 Sekunden der Messung ergab sich experimentell, wie angegeben wurde, ein Potential, das etwa zwischen den Werten 0.45 und 0.5 schwankte. Damit würde alsdann gesagt sein, daß aus den beiden verschiedenen Geschwindigkeiten der Sauerstoffzufuhr und der Sauerstoffverbrennung zunächst eine diesem Potential entsprechende Sauerstoffmenge an der Elektrode resultieren würde. Ihr Partialdruck müßte, wie ein Blick in die obige Rechnung ergibt, um 10^{-35} herum schwanken. Ist das Element länger in Thätigkeit, so steigt der Partialdruck des Sauerstoffes an der Platin-CO-Elektrode und dementsprechend nimmt die Spannung des Elementes ab. Das Element polarisiert sich.

In der oben besprochenen Kette $\text{Pt} \mid \text{CO}_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{O} \mid \text{Pt}$ würde sich in der Anode CO_2 nach Gleichung (1) zu sehr kleinem Teile zersetzen. Wir haben hier keine endliche Menge von CO,

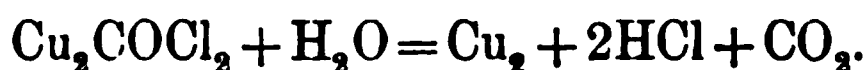
infolgedessen muß in der Gleichung (1a) der Faktor p_{CO}^2 bedeutend kleiner, p_{O} aber bedeutend größer werden, die Spannung der Kette also abnehmen. Das ist in der That der Fall.

Doch läßt uns die Kette $\text{Pt} \left| \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO}_2 \end{array} \right. . . . \text{O} \mid \text{Pt}$ mit ihren kleinen und dann sehr großen Werten gegenüber dieser Theorie im Stich. Sie ist hier gleichwohl mitgeteilt, da es nicht ausgeschlossen wäre, damit Einsicht in die Wirksamkeit anderweitiger Gasketten zu bekommen.

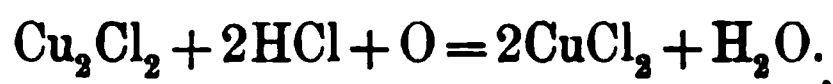
II. Versuche über das BORCHERS'sche Element.

Das BORCHERS'sche Gaselement hatte ursprünglich folgende Form: Ein Glasgefäß wurde durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz auf den Boden reichten, in drei Zellen geschieden. In die beiden äußeren Abteilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxyds eingehängt; in die mittlere Abteilung tauchte eine Kohlenglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Die Kohlenoxydzellen waren vor Luftzutritt durch Deckel geschützt.

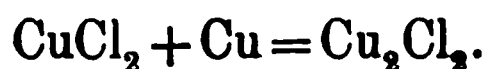
Die Meinungen über die Ursachen der Wirksamkeit eines solchen Elementes sind geteilt. Es soll hier nicht auf alle in dieser Beziehung ausgesprochenen Ansichten eingegangen werden. BORCHERS nahm an, daß die Wirksamkeit des Elementes darin besteht, daß bei der Berührung von Kohlenoxyd mit Kupferchlorürlösungen eine Verbindung der Formel Cu_2COCl_2 entsteht und daß solche die Neigung zeigt, mit Wasser zu zerfallen, nach der Gleichung:



Auf der anderen Seite ist Sauerstoff bestrebt, das Chlorür zu oxydieren:



Nach Aufnahme des Kohlenoxyds auf der einen Seite und des Sauerstoffs auf der anderen, wird zwischen dem durch Kohlenoxyd in Abscheidung begriffenen Kupfer und dem durch Luftsauerstoff in Bildung begriffenen Kupferchlorid des Bestreben der Rückbildung von Kupferchlorür hervortreten:



Gegen diese Ansicht ist von verschiedenen Seiten eingewendet worden, der elektrische Strom im BORCHERS'schen Gaselement rühre

von einer Corrosion der Kupferröhren her, während obige Gleichungen darin nicht stattfänden.

Wenngleich nun die verschiedenen Autoren ihre Meinung vielfach mit der Mitteilung experimentellen Materials verbunden haben, so schien es wünschenswert, im Anschluß an die gewonnenen Erfahrungen über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxyds an der Platinplatte nunmehr einige orientierende Versuche dieser Wirksamkeit in einer Kupferchlorürlösung zu unternehmen.

Der Grundgedanke derselben war, von den Platinelektroden ausgehend durch allmähliche Auswechslung der einzelnen Bestandteile schliesslich zum Aufbau des BORCHERS'schen Gaselementes zu gelangen, unter gleichzeitiger messender Verfolgung, was die Auswechslung der einzelnen Bestandteile jedesmal bewirkt, wie dies übrigens von MOND einerseits und TATLOW andererseits in ähnlicher Weise bereits geschehen ist.

Es sollte zunächst das Potential einer platinirten Platinplatte in Kupferchlorürlösung gegen die Normalelektrode bestimmt werden. Wenn auch hierbei eventuell nicht ohne weiteres der wirklich richtige Wert für diese Elektrode zu erwarten war,¹ so konnte die Messung doch dazu dienen, relativ die Potentiale Platin in Kupferchlorürlösung ohne Kohlenoxyd und mit Kohlenoxyd zu ermitteln, und so den Unterschied zu erfahren, den das Einleiten von Kohlenoxyd ausmacht. Die Kupferchlorürlösung bei allen folgenden Versuchen war auf folgende Weise hergestellt. Es wurde Cu_2Cl_2 zusammen mit metallischen Kupferstreifen und konz. Salzsäure in einer gut verkorkten Literflasche aufbewahrt. Bei längerem Stehen wird aus dem überschüssigen Kupfer Kupferchlorür gebildet, die Salzsäure wird aufgezehrt, so daß die schmutzig braune Farbe der Cu_2Cl_2 -Lösung verschwindet und stark verdünnter, wasserklarer Salzsäure weicht.

Es ist deshalb nötig, im Falle neuen Bedarfs zunächst konz. Salzsäure zuzugeben und bevor man die zum Gebrauche nötige Menge der Lösung abgießt, tüchtig zu schütteln. Ein auf dem Glase befestigter graduirter Papierstreifen, der es möglich macht, die Standhöhe der Flüssigkeit vor und nach der Zugabe der konz. Salzsäure abzulesen, sowie die bekannte Konzentration der letzteren lassen alsdann die jedesmalige ungefähre Säurekonzentration der neu gebildeten gesättigten Kupferchlorürlösung leicht angeben.

¹ Vergl. BANCROFT, *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 293.
Z. anorg. Chem. XX.

Wurde Kohlenoxyd in die Kupferchlörürlösung eingeprefst, so hatte es stets zuvor Natronlauge und Pyrogallussäure zwecks Reinigung passiert.

Die Kupferchlörürlösung läßt sich nun nicht gut gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode mit ihrer KCl-Lösung bestimmen, da Kaliumchlorid das Kupferchlörür sofort ausfällt und unangenehme Komplikationen eintreten. Es war daher nötig, eine besondere Normalelektrode zu konstruieren:

$\text{Hg} \mid \text{HgCl} \mid \frac{1}{1}\text{-norm. HCl} = -0.53 \text{ Volt.}$

Diese Spannung ergab sich bei mehrfach wiederholten Messungen gegen die OSTWALD'sche Elektrode als vollständig konstant.

Gegen diese Elektrode wurde $\text{Pt} \mid \text{Kupferchlörürlösung}$ geschaltet. Der Apparat hierfür entsprach der OSTWALD'schen Normalelektrode, ein starkrandiges Standglas, am Boden eine Quecksilberschicht, dar-

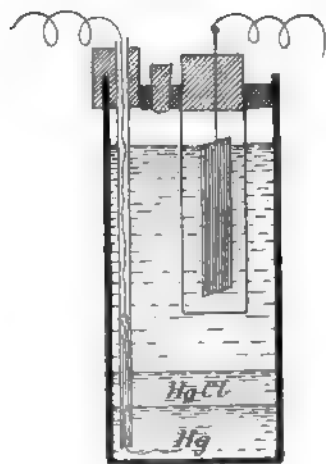


Fig. 4.

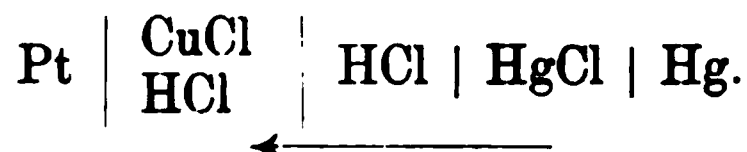
über HgCl und bis zu $\frac{3}{4}$ Höhe $\frac{1}{1}$ -norm. HCl . Auf den Rand des Gefäßes ist ein kleiner Pfropfen aufgedrückt. In seiner Mitte ist das Glasrohr festgeklemmt, welches bis zum Quecksilber führt und den Kupfer- resp. Platinleitungsdraht gegen die umgebende Flüssigkeit isoliert. Ein zweiter flacher Pfropfen schließt das Standglas. Neben einem seitlichen halbkreisförmigen Ausschnitt für jenen kleinen Pfropfen sind in ihm zwei Löcher angebracht. Das eine dient zur Herstellung der einfachen Kommunikation mit dem Inneren, zum Auffüllen der HCl u. s. w., wenn der Apparat im Gebrauch ist. Für gewöhnlich ist es zugedreht. Durch das zweite ist ein Thoncylinder gedreht (Höhe 9 cm Durchmesser $2\frac{1}{2}$ cm). Er birgt die Kupferchlörürlösung. Am oberen Rande aufgestrichenes Paraffin, und ein Kautschukpfropfen, durch den der Stiel der Platinelektrode als zweiter Pol des Elementes luftdicht hindurchgeht, verhindert Zutritt von irgend welchem Sauerstoff.

Der zweite flache Pfropfen umhüllt den Cylinder wie ein weiterer Kragen, er muß leicht mitsamt dem Cylinder auf das Standglas aufzusetzen und davon abzunehmen sein. Denn beim Gebrauch der Kette zeigte sich bald der Übelstand, daß Cu_2Cl_2 in die $\frac{1}{1}$ -norm. HCl hineindiffundiert und hier mit grüner Farbe basisches Kupfer-

chlorid bildet. Die Kette zeigte später ein ganz unregelmäßiges Verhalten. Um das zu vermeiden, muß nach jedesmaliger Messung die Kupferchlorürlösung entfernt werden. Am einfachsten ist es, den Thoncylinderinhalt in einen Kolben zu gießen und hier verschlossen aufzubewahren. Auf diese Weise lassen sich beliebig viele Messungen mit derselben Lösung machen, gleichgültig ob dieselbe mit Kohlenoxyd gesättigt ist oder nicht. Die resp. Sättigung der Kupferchlorürlösung mit Kohlenoxyd muß natürlich dementsprechend gesondert von der Normalelektrode vollzogen werden.

Um sicher zu sein, daß die mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung nach mehreren Messungen noch genügend Gas absorbiert enthielt, wurde eine Probe derselben in einem sehr kleinen, bis fast zum Rande gefüllten Erlenmeyer'schen Kölbchen aufs kochende Wasserbad gestellt. Auf das Kölbchen war ein langes Glasrohr vermittelt Kautschukpfropfens aufgesetzt. Derartig wurde dem bei der Erwärmung der Lösung aufsteigenden Gase ein schnelles Entweichen und Vermischen mit der Luft unmöglich gemacht. Beim raschen Entfernen des Kautschukpfropfens brachte ein brennender Span in dem Kölbchen eine kleine Explosion hervor, mit der charakteristischen blauen Flamme des Kohlenoxyds.

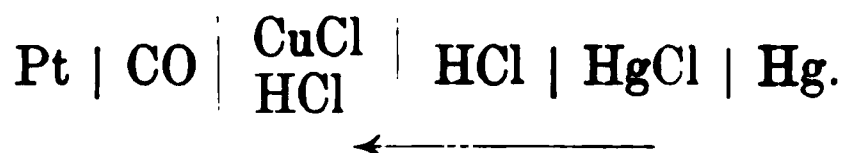
Versuch 1.:



Die Messung der Kette ergab 0.18, und demgemäß berechnet sich das Potential einer Platinplatte gegen Kupferchlorürlösung zu
— 0.71 Volt.

Die Messung wurde hier wie in allen folgenden Fällen bei offener Kette gemacht.

Versuch 2.:



Die Messung der Kette ergab 0.19—0.25, und demgemäß berechnet sich das Potential der mit CO beladenen Platinplatte gegen die Kupferchlorürlösung zu — 0.78 bis — 0.72 Volt.

Das Potential der Platinplatten in Kupferchlorürlösung war also dasselbe, gleichgültig ob die Lösung Kohlenoxyd enthält oder nicht. Daß sie wirklich etwaigenfalls mit CO genügend erfüllt war, wurde, wie kurz vorher geschildert, mit der Flammenreaktion des

Kohlenoxyds auf dem Wasserbad nach gethaner Messung wiederholentlich nachgewiesen.

Hierdurch scheint es wohl durchaus festgestellt zu sein, daß das Einleiten von Kohlenoxyd in eine Kupferchlorürlösung eine Potentialänderung derselben nicht oder in keiner nennenswerten Weise hervorbringt. Es sollte nun doch wenigstens dasjenige Potential des Kohlenoxyds, welches die damit gesättigte Platinplatte für sich allein giebt, zum Ausdruck kommen. Jedoch ist aber gerade bei Anwendung dieses Gesichtspunktes eine Potentialänderung nicht zu erwarten, da zufälligerweise diese beiden Potentiale sehr nahe an einander liegen.

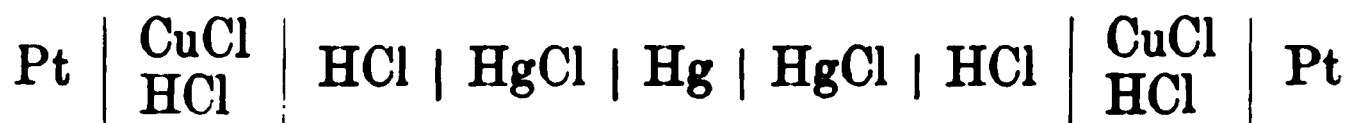
Der Wert $\text{Pt} \mid \text{CO} \mid \text{HCl}$ beträgt rund -0.65 Volt, ist also von dem Werte $\text{Pt} \mid \begin{array}{c} \text{CuCl} \\ \text{HCl} \end{array} \mid = -0.71$ nicht sehr verschieden. Demgemäß sind diese Versuche nicht dafür entscheidend, ob dem Kohlenoxyd in der Kupferchlorürlösung eine besondere elektromotorische Wirksamkeit zukommt.

In den folgenden Fällen, in denen es sich um die Zusammensetzung von Elementen handelt, kam der Apparat Fig. 3 wieder zur Anwendung, mit der Einschaltung der Mittelelektrode



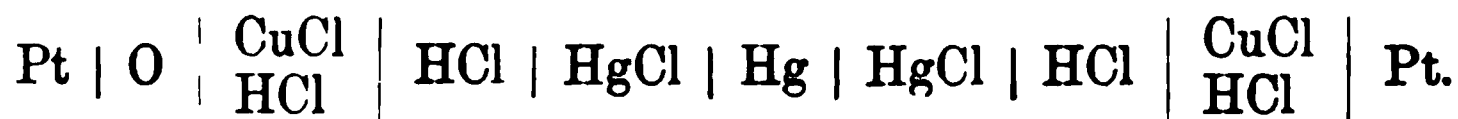
zur mechanischen und chemischen Trennung von Anoden- und Kathodenraum und zum Schutz gegen Niveauschwankungen, wie sie durch Einleitung von Gasen (hier CO , O_2 u. s. w.) entstehen. Ein Überlaufen der HCl aus der Mittelelektrode in die resp. Flüssigkeiten in den Seitenschenkeln wird durch Wattepfropfen in den Horizontalröhren des Apparates verhindert.

Versuch 3. Es ergab zunächst die elektromotorische Kraft der Kette:



den Wert Null, wie erwartet.

Versuch 4:

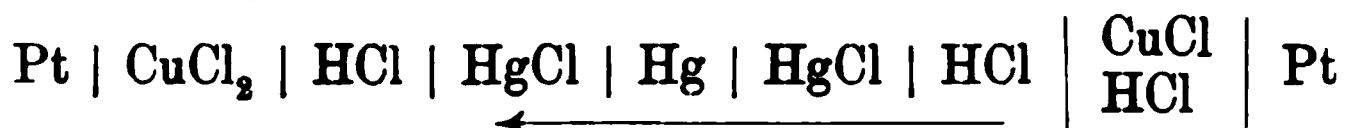


In das Element wurde also jetzt Sauerstoff eingeleitet. Die elektromotorische Kraft desselben begann, sie betrug ca. **0.06** Volt.

Es ist klar, daß sich hierbei die Kupferchlorürlösung oxydieren muß. Da dieselbe sehr konzentriert war, ist ein Ende dieser Re-

aktion auf diese Weise nicht abzusehen gewesen, der nächste Schritt war daher der, die Kette:

Versuch 5:



direkt zu messen, d. h. die Kupferchlorürlösung, die durch Sauerstoff teilweise oxydiert ist, durch eine vollständige Kupferchloridlösung zu ersetzen.

Die Kette hat den Wert 0.16 Volt.

Die Grenzen, zwischen welchen eine Kette aus Kupferchlorür mit unangreifbaren Elektroden beim einseitigen Einleiten von Sauerstoff schwanken wird, betragen also 0—0.16 Volt.

An dieser Stelle möchte die Bemerkung Platz finden, daß sich aus der Kette 5 unter Zugrundelegung des in Versuch 1 gefundenen Einzelpotentials der Elektrode $\text{Pt} \mid \text{CuCl} \mid = -0.71$ für die Elektrode $\text{Pt} \mid \text{CuCl}_2$, das Potential -0.55 berechnet, in bester Übereinstimmung mit dem von BANCROFT gefundenen Werte -0.56 . Durch direkte Messung gegen eine Normalelektrode ist, das sei erwähnt, dieser Wert hingegen nicht zu erhalten. Das Potential $\text{Pt} \mid \text{CuCl}_2$ in HCl schwankte alsdann zwischen -0.8 und -1 .

Der Strom in Kette 5 geht im Element vom Chlorür zum Chlorid. Die positive Elektrizität strömt also aufsen von der Chloridelektrode zur Chlorürelektrode. Das bedeutet, daß an der Chloridelektrode die zweiwertigen Cu^{++} -Ionen eine Ladung abgeben und sich in einwertige Cu^+ -Ionen verwandeln, während gleichzeitig an der Chlorürelektrode Cu^+ -Ionen in Cu^{++} -Ionen sich verwandeln. Eine solche Kette funktioniert in der Weise, daß schliesslich an beiden Elektroden ein Gemisch von Chlorür und Chlorid entsteht, solange, bis nach Herstellung der entsprechenden Konzentrationen die elektromotorische Kraft aufhört.

Versuch 6:



In die Kupferchlorid-Kupferchlorürkette wird jetzt Kohlenoxyd geleitet. Dieser Versuch entspricht nunmehr (nach den vorangehenden Auseinandersetzungen) völlig dem BORCHERS'schen Gaselement, wenn man es mit unangreifbaren Elektroden betreibt, denn wir können, wie wir gesehen haben, die Kupferchloridlösung als eine

Kupferchlorürlösung auffassen, in welche Sauerstoff eingeleitet wird; die Wirksamkeit der ersteren ist dann nur höchstens noch etwas bedeutender.

Die elektromotorische Kraft der Kette betrug . . 0.135 Volt. Die Stromrichtung in der Kette geht vom Kupferchlorür zum Chlorid, ganz entsprechend der Kette 5. Die elektromotorische Kraft der Kette ist als identisch mit derselben Kette anzusehen, der Unterschied von 0.025 ist kaum ins Gewicht fallend. Dies stimmt auch durchwegs mit der Erfahrung der Versuche 1 und 2, wonach das Einleiten des Kohlenoxydgases gar keinen Unterschied im Potential ausmacht.

Mit unangreifbaren (Platin-) Elektroden ist, dies folgt aus dem Vorstehenden, somit in dem Elemente Kupferchlorür, in welches einerseits Sauerstoff, andererseits Kohlenoxyd geleitet wird nicht mehr als ca. 0.1—0.5 Volt zu erzielen.

Eine, dieser ähnliche Kette, nämlich:

Kohle | Luft | CuCl | HCl | CuCl | CO | Kohle,

wurde von MOND gemessen, er fand 0.0015 Volt. Dieser viel geringere Wert mag, wie bei Kette 4 und 5 bemerkt, davon herühren, daß die Oxydation des Kupferchlorürs nur langsam in Kupferchlorid vor sich geht. Hingegen fand TATLOW bei der von ihm gemessenen Kette

Kohle | CuCl₂ | HCl | CuCl | CO | Kohle

den Werth 0.2 Volt in ungefährrer Übereinstimmung mit diesen Versuchen.

In dem BORCHERS'schen Elemente sind aber Kupferelektroden vorhanden und demgemäß wenden sich die folgenden Versuche nunmehr zur allmählichen Substituierung von Kupferelektroden unter steter Verfolgung der einzelnen hierbei auftretenden Änderungen.

Versuch 7:

Cu | CuCl₂ | HCl | HgCl | Hg | HgCl | HCl | CuCl | Pt.

—————→

Zunächst wurde das Platin der Sauerstoffelektrode (Kupferchlorid = Kupferchlorür + Sauerstoff) substituiert.

Die elektromotorische Kraft des Elementes erhöht sich sofort und ergibt sich zu 0.4 Volt.

Es ist dies ein Zeichen, daß sich jetzt über die Oxydationskette eine Voltakombination (ein chemisches Potential) superponiert.

Hierfür giebt uns auch sogleich die Stromrichtung ein deutliches

Zeichen, sie geht jetzt im Element vom Kupfer (Kupferchlorid) zum Platin, während früher das Umgekehrte der Fall war.

Wir können die Spannung dieses Elementes auf folgende Weise abschätzen und verstehen. Eine Kupferelektrode in einer normalen Lösung von Kupferionen besitzt nach NEUMANN¹ den Wert -0.52 bis -0.62 , je nachdem Sulfat oder Nitrat angewendet ist.

Ein ähnliches chemisches Potential können wir in dem Chlorid voraussetzen. Die elektrolytische Lösungstension des Kupfers ist sehr klein. Aus den Kupferlösungen hat daher das Kupfer stets das Bestreben, herauszugehen. Diese Tendenz muß sich aber in der Kupferchlorürlösung an der Platinplatte in erhöhtem Maße geltend machen, da diese Platte kaum einen merklichen Kupferlösungsdruck besitzen wird, da sie zu Anfang gewiß nur in äußerst minimalem Maße verkupfert sein wird. Demnach wird das Kupfer an der Platinelektrode die grössere Tendenz haben, herauszugehen, als an der Kupferelektrode, der Strom wird daher im Elektrolyten vom Kupfer zum Platin gehen, hier das Kupfer ausfällen und dort in Lösung bringen. Von der hierdurch entstehenden elektromotorischen Kraft, die wir nicht kennen, ist natürlich die umgekehrte Stromrichtungstendenz der Chlorür-Chloridkette, die wir zu 0.16 Volt fanden, abzuziehen. Da der gefundene Wert 0.4 Volt beträgt, so wird die unbekannte elektromotorische Kraft ca. 0.56 Volt betragen.

Versuch 8:



Das Kupfer wird jetzt in der ursprünglichen Kombination an der Seite des Chlorürs statt des Platins substituiert. Wir erhalten abermals ein chemisches Potential.

Es beträgt die elektromotorische Kraft der Kette . 0.48 Volt.

Der Strom geht jetzt ebenfalls vom Kupfer zum Platin, d. h. diesmal vom Chlorür zum Chlorid (im Elektrolyten). Da diese Stromrichtung auch die Tendenz der Chlorür-Chloridkette ist, so werden sich die elektromotorischen Kräfte addieren. Doch wird die Tendenz des Kupfers, (aus der Chloridlösung) an das Platin herauszugehen, nicht mehr in dem Maße vorwiegen, über die Tendenz (aus der Chlorürlösung) an das Kupfer zu gehen, wie dies im vorigen Versuche (aus den resp. Chlorür- und Chloridlösungen) der Fall war. In der Chloridlösung wird der Potentialsprung kleiner, da hier

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 193.

Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins.

Von

L. MARINO.

In dem Protokoll der russischen chemischen Gesellschaft (4. Februar 1899) ist angegeben, daß TANATAR Ammoniumsulfat durch Einwirkung des chlorwasserstoffsäuren Hydroxylamins auf eine Lösung schwefliger Säure erhält. In dem „Bericht deutsch. chemischer Gesellschaft 32, 241“ beschreibt TANATAR seine darüber angestellten Versuche, und im folgenden Hefte spricht RASCHIG die Meinung aus, daß das von TANATAR erhaltene Salz nicht Ammoniumsulfat sei, sondern Amidosulfonsäure, und daß es sich deshalb nicht um eine Oxydation, sondern um eine glatte Kondensation der schwefligen Säure handele.

Da es aber nach dem, was RASCHIG über die Arbeit von TANATAR sagt, scheint, daß er im Glauben ist, dieser sei der erste gewesen, der die anorganischen Oxydationsreaktionen des Hydroxylamins beschrieben hat, sei es mir erlaubt, zu erinnern, daß Prof. PICCINI schon im Jahre 1895¹ bewiesen hat, daß Hydroxylamin in Schwefelsäurelösung das V_2O_3 in V_2O_4 umwandelt, und sich vorbehalten hat, das vollständige Studium ähnlicher Oxydationsreaktionen zu unternehmen, mit denen ich mich auf seinen Rat seit einiger Zeit beschäftige. Und da ich schon habe feststellen können, daß mehrere niedrigere Oxyde der Metalle und Nichtmetalle durch Hydroxylamin in höhere Oxyde umgewandelt werden, behalte ich mir vor, meine Versuche zu beschreiben, wenn sie vervollständigt sein werden.

Es sei hier nur erwähnt, daß ich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf schweflige Säure, in Übereinstimmung mit dem Resultate von RASCHIG, aus der mit Barytwasser behandelten Flüssigkeit das Baryumsalz der Amidosulfonsäure in seideglänzenden Nadeln erhalten habe.

¹ *Orosi* (1895) 18, 258—259; *Z. anorg. Chem.* (1896) 11, 111; *Gazz. chim.* (1895) [2] 25, 456; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 271 (Referat). Es ist zu bemerken, daß, durch ein Versehen, in der „*Zeitschr. f. anorg. Chem.*“ der Satz fehlt, doch ist dies übrigens leicht ersichtlich, da der quantitative Beweis dieser Reaktion angeführt ist.

Florenz, Pharm.-chem. Laborat. des Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1899.

Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik.

Von

R. ABEGG und G. BODLÄNDER.

Inhalt: Einleitung: Elektroaffinität. I. Elektroaffinität und Löslichkeit. II. Elektroaffinität und Dissoziationsgrad. III. Elektroaffinität und Komplexbildung: 1. Neutralteil. 2. Einzelion. 3. Einfache Neutralteile. 4. Hydrate. Schluß: Beziehungen zum periodischen System. Probleme.

Während die Systematik der organischen Verbindungen sich in sehr vollkommener Weise mit Hilfe des Valenzbegriffes und der sich daraus ergebenden Konstitutionsformeln begründen liefs, läfst dieses Grundprinzip bei der Anordnung der anorganischen Verbindungen fast vollständig im Stich.

Der Grund hierfür ist zunächst darin zu finden, dafs in den typischen organischen Verbindungen wenige Elemente eine fast kontinuierlich variierbare Reihe mannigfachster Gruppierungen liefern; die anorganischen Verbindungen dagegen zeigen bei ihrer viel gröfseren Mannigfaltigkeit des Baumaterials eine weit geringere Variabilität in der Gruppierung, so dafs die grofsen Verschiedenheiten der Zusammensetzung selbst der nächststehenden in der verhältnismäfsig kleinen Zahl anorganischer Verbindungen ein eingehendes Studium ihrer Konstitution verhindert.

Ferner steht die auffällige Stabilität der Mehrzahl organischer Verbindungen augenscheinlich in engstem Zusammenhange mit dem Mangel an elektrolytischer Dissoziationsfähigkeit, so dafs der Zusammenhalt dieser Verbindungen so gut wie ausschliesslich auf der direkten Bindungsfähigkeit der Atome unter sich beruht. Insbesondere sind elektrolytische Dissoziationen, durch welche Bindungen am Kohlenstoff gelöst werden, kaum je mit Sicherheit beobachtet. Für die meisten anorganischen Verbindungen ist die

Ionenspaltung jedoch geradezu charakteristisch. Die Leichtigkeit, mit welcher in anorganischen Stoffen Bindungen zwischen Atom und Atom gelöst und durch solche zwischen Atom und Elektrizität ersetzt werden, bewirkt, daß von mehreren möglichen Atomkonfigurationen des undissoziierten Teiles meist nur die stabilste existenzfähig ist, und somit anorganische Isomeriefälle grosse Seltenheiten sind.

Da also für die Existenz der anorganischen Verbindungen nicht so sehr die Affinität der Atome zu einander, als vielmehr diejenige der Atome oder Gruppen zur elektrischen Ladung ausschlaggebende Bedeutung besitzt, so erscheint es zweckmässig, diese Verwandtschaft der Elemente und Radikale zur Elektrizität als Grundlage für eine Systematik der anorganischen Verbindungen zu wählen. Man kann die Ionen als gesättigte chemische Verbindungen betrachten,¹ deren einer Bestandteil ihre (positive oder negative) Ladung oder das Elektron bildet. Für einen Vergleich der chemischen Eigenschaften der Elemente eignen sich ihre Verbindungen mit Elektron besser, als solche mit einem bestimmten materiellen Atom, da die Verbindungsfähigkeit des ersteren viel ausgedehnter als diejenige irgend eines der anderen ist. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß man zwischen der Verwandtschaft zu $+$ - und $-$ -Elektron keinen Wesensunterschied anzunehmen braucht, sondern eine grosse Verwandtschaft zu $-$ -Elektron als eine entsprechend geringe zu $+$ -Elektron formulieren kann. Damit gewinnt man eine Einheitlichkeit der Vergleichsbasis, die man auf Grund atomarer Verbindungen niemals erreichen kann.

Als ein ganz besonderer Vorzug dieser Auffassungsweise ist es anzusehen, daß man, wie sich zeigen wird, hierdurch über das grosse Gebiet der komplexen oder Molekularverbindungen einen Überblick gewinnt, der dieselben mit den einfachen einheitlich zusammenzufassen gestattet. Während man bis jetzt die Affinität der Atome zu einander nicht durch exakte Zahlen unmittelbar bestimmen kann, läßt sich die Verwandtschaft zum Elektron für eine Reihe von Atomen und Radikalen durch Messung von Zersetzungsspannungen und elektromotorischen Kräften zahlenmässig ausdrücken. Die Bildungswärme der Verbindungen könnte zwar ebenfalls als Maß der Affinität ihrer Atome aufgefaßt werden, indessen ist dieselbe kein Maß der maximalen Arbeit, die die Energie des Verbindungsvorganges ausdrückt, und ferner ist sie nicht für die Komponenten

¹ NERNST, *Theor. Chem.* (2. Aufl. 1898), S. 347.

getrennt zu ermitteln, da sie keine additive Gröfse ist.. Die Zersetzungsspannung oder die Lösungstension misst dagegen direkt die freie Energie der Bindung von Materie an Elektron, und kann deshalb mit LE BLANC passend als Haftintensität bezeichnet werden.

Für die Energie, mit der in den einatomigen Ionen die Elektrizität an den Atomen haftet, ist ein gewisses Maß in der Zersetzungsspannung gegeben. Es ist festgestellt worden, daß die Spannung, welche nötig ist, um aus einem stark dissoziierten Salze ein bestimmtes Metall abzuscheiden, unabhängig ist von der Natur des anderen Bestandteiles des Salzes. Es ist also die Zersetzungsspannung eines stark dissoziierten Salzes eine rein additive Eigenschaft seiner Kationen und Anionen. Indem man die Zersetzungsspannung für irgend ein Ion, nach dem Vorgange von NERNST für das Wasserstoffion, gleich Null setzt, erhält man aus der Zersetzungsspannung der Salze, Basen und Säuren folgende Werte für die Zersetzungsspannungen ihrer Ionen:

Na + 2.8 (?) Volt	H ± 0 Volt	
Mg + 1.47 (?)	Sb < - 0.13	
Al + 1.28 (?)	Bi < - 0.25	
Mn + 1.06	As < - 0.31	
Zn + 0.74	Cu ^{II} - 0.34	Cl + 1.31
Cd + 0.38	Ag - 0.78	Br + 0.94
Fe ^{II} + 0.33	Hg ^I - 0.79	J + 0.52
Tl ^I + 0.30	Pd ^{II} < - 0.82 (?)	
Ni + 0.22	Pt ^{IV} < - 0.94 (?)	
Co + 0.22	Au ^{III} < - 1.10 (?)	
Pb + 0.17		
Sn ^{II} + 0.16		

Die Zersetzungsspannungen gelten für Lösungen, die für die zu entladenden Ionen normal sind. Für Sb, Bi, As, Pd, Pt, Au lassen sich Lösungen von normaler Ionenkonzentration nicht darstellen und die Konzentration ihrer Ionen in den untersuchten Lösungen ist nicht bekannt, so daß eine Reduktion auf normale Konzentration nicht ausführbar ist. Sicher ist sie viel geringer, so daß die vergleichbaren Zahlen noch erheblich kleiner (negativ größer) als die obigen sind.

Da die Werte der Zersetzungsspannungen sich ändern, wenn die Konzentration der Ionen sich ändert, können sie nicht ein direktes Maß der Intensität sein, mit der ein Einzelatom seine

Ladung festhält. Für einwertige Ionen nimmt ja die Zersetzungsspannung um 0.058 Volt zu, wenn die Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz abnimmt. Die Zersetzungsspannung verändert sich auch im nämlichen Verhältnis, wenn die Konzentration der entladenen Ionen, der freien Atome, sich ändert. Nur in dem Falle würde die Zersetzungsspannung ein wirkliches Maß der Anziehung zwischen Atom und Elektron sein, wenn die Konzentration der Ionen und der entladenen Atome die gleiche wäre. Nach der Entladung verschwinden aber die Atome fast vollständig aus der Lösung und ihre Konzentration in dieser ist so klein, daß sie sich bisher nicht hat feststellen lassen. Die Atome des Chlors, Broms und Jods treten nach der Entladung zu Molekeln zusammen, deren Dissoziation bei mäßigen Temperaturen nicht nachweisbar ist. Gleiches gilt für die Wasserstoffatome. Die Molekeln der Metalle dagegen sind bekanntlich meist einatomig, so daß die Löslichkeit der Metalle auch ihre Atomkonzentration ergeben würde. Es ist aber auch diese Löslichkeit nicht nachweisbar, geschweige denn messbar. Da die Konzentration der Atome jedenfalls bei weitem geringer ist, als normal, so wird bei dem Übergang der entladenen Atome von der Normalkonzentration, mit der sie ausgeschieden werden, auf die der Sättigung des Lösungsmittels entsprechende geringe Konzentration ein großer Betrag an arbeitsfähiger Energie frei, und um diesen Betrag erscheint die gemessene Zersetzungsspannung niedriger als die wirkliche.

Nur dann können wir die gemessene Zersetzungsspannung als Maß der wahren Haftintensität ansehen, wenn wir annehmen dürfen, daß alle Atome die gleiche Löslichkeit besitzen. Es würde dann die wahre Haftintensität sich von der gefundenen um den gleichen Betrag unterscheiden, die Reihenfolge der nach den wahren Haftintensitäten geordneten Elemente bliebe aber dieselbe, wie die oben gegebene. Es scheint in der That, als wenn die Annahme von der gleichen Atomlöslichkeit aller Elemente angenähert richtig sei. Es spricht hierfür der Umstand, daß manche Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, die von ihren wahren Haftintensitäten abhängen, dieselbe Reihenfolge der Elemente ergeben, wie die gefundenen Haftintensitäten. Das gilt insbesondere für die nachher zu behandelnden Löslichkeiten, die Dissoziationsgrade und die Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen.

Noch schwieriger ist die Bestimmung der wahren Haftintensität solcher Ionen, die nicht aus Einzelatomen, sondern aus Atomgruppen

aufgebaut sind. Im allgemeinen können die zusammengesetzten Ionen nach ihrer Entladung nicht bestehen bleiben, sondern sie erleiden Umsetzungen. Nur die Cyanionen und die Ionen HSO_4 und HCO_3 bleiben unter gewissen Umständen nach der Entladung erhalten, indem je zwei zu einer Molekel zusammentreten. Bei ihnen ist jedoch die Konzentration der nichtpolymerisierten entladenen Gruppen ebenso unbestimmbar, wie bei den Halogenen. Meist findet bei der Entladung eines komplexen Ions eine chemische Umsetzung statt, durch die die aktive Menge des aus dem Ion bei der Neutralisation entstehenden Restes bis auf einen minimalen unbestimmbaren Rest vernichtet wird. Man kann auch die Zersetzungsspannungen von Ionen OH , SO_4 , NO_3 messen, aber man erhält durch diese Messung keinen Aufschluß über die wahre Zersetzungsspannung der Gruppen, da bei ihnen infolge der sekundären chemischen Umsetzungen die neutralen Reste in viel stärkerem Masse zum Verschwinden gebracht werden, als durch die bloße Polymerisation oder durch die Kleinheit der Löslichkeit. Man kann aber auch in diesen Fällen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die wahre Haftintensität wenigstens schätzungsweise aus der Löslichkeit und der Neigung, komplexe Verbindungen zu bilden, ermitteln.

I. Elektroaffinität¹ und Löslichkeit.

Bei der Auflösung eines Elektrolyten in Wasser findet bekanntlich eine in den meisten Fällen sehr weit gehende Bildung entgegengesetzt geladener Ionen aus den Bestandteilen des Elektrolyten¹ statt. Es ist diese Bildung der Ionen eine Folge der größeren Tendenz der Atome und Gruppen, sich mit elektrischen Ladungen statt mit einander zu verbinden. Die Menge der in der Lösung eines Elektrolyten vorhandenen Ionen wächst im allgemeinen beständig mit zunehmender Konzentration der Lösung. Die Zunahme findet ihre Grenze an der Konzentration, bei der die Lösung gesättigt ist. Wir können erwarten, daß diese Grenze um so höher liegen wird, je größer die Tendenz der Bestandteile des Elektrolyten ist, in Ionen überzugehen. Die Grenze ist abhängig von der Tendenz sowohl seines positiven wie negativen Bestandteiles. Hat einer von beiden Bestandteilen eine sehr große Tendenz, Ionen zu bilden, so

¹ „Elektroaffinität“, „Ionisierungstendenz“ und „wahre Haftintensität“ bezeichnen im folgenden denselben Begriff.

wird er dem anderen Bestandteil diese Tendenz aufzwingen, auch wenn jener für sich nur geringe Ionisierungstendenz besitzt. In einer Reihe von Salzen, die einen Bestandteil gemeinsam haben, z. B. in der Reihe der Chloride oder der Salze eines Metalls mit verschiedenen Säuren, wird die Löslichkeit um so mehr zunehmen, je größer die Tendenz des variierenden Bestandteiles zur Ionisierung ist.

Wir finden in der That, daß diese Annahmen in sehr vielen Fällen Bestätigung finden. BODLÄNDER¹ hat gezeigt, daß in der Reihe der Jodide, Bromide, Chloride, Hydroxyde und Sulfide die Löslichkeit mit der an der Haftintensität gemessenen Ionisierungstendenz des Metalles zunimmt. Am unlöslichsten sind die Merkuro- und die Silbersalze; es folgen die Cupro-, Blei-, Thallo-, Cadmium- und Zinksalze mit einer mit der Haftintensität der Metalle steigenden Löslichkeit. Der Einfluß der Elektroaffinität der Metalle kann sich nur darin geltend machen, daß die Konzentration der Ionen in der gesättigten Lösung einen möglichst hohen Wert erreicht. Die große Löslichkeit des Platini-, Auri- und Merkurichlorids spricht nicht gegen die angegebene Gesetzmäßigkeit, da diese Salze nur äußerst wenig in Ionen zerfallen sind. Bei den Nitraten zeigt sich eine solche Regelmäßigkeit in der Zunahme der Löslichkeit mit der Ionisierungstendenz des Metalles keineswegs. Hier zwingt die überaus große Ionisierungstendenz des Restes NO_3 dem Metall die Ladungen auf, auch wenn dieses für sich nur eine geringe Elektroaffinität besitzt. Ähnliches gilt für andere Säuren, deren Anionen hohe Haftintensität besitzen.

Bei verschiedenen Salzen desselben Metalles steigt meist die Löslichkeit mit zunehmender Elektroaffinität des Anions. Bei den Haloiden des Quecksilbers, Silbers, des einwertigen Kupfers und Thalliums und des Bleis nimmt die Löslichkeit vom Jodid zum Bromid zum Chlorid zu.² Schwefel hat weit geringere Elektroaffinität als Jod, und es sind dementsprechend die meisten Sulfide weniger löslich als die Jodide. Die starke Ionisierungstendenz der Alkali- und Erdalkalimetalle zwingt den Anionen auch von schwächster Ionisierungstendenz die Ladungen auf und bewirkt, daß im allgemeinen die Alkalisalze leicht löslich sind. Die Haftintensität der Alkalimetalle ist noch nicht genau ermittelt; sie ist jedenfalls größer, als die der übrigen Metalle.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 68.

² Vergl. die Tabelle.

Tabelle der Löslichkeiten und Bildungswärmen Q
(in K pro Äquivalent).

	Chloride Q		Bromide Q		Jodide Q	
Ag . .	1.25.10 ⁻⁵	294	6.6.10 ⁻⁷	228	0.97.10 ⁻⁸	138
Hg ^I . .	1.26.10 ⁻⁵	315	9.1.10 ⁻⁷	242	—	141
Pb . .	0.056	414	0.04	322	0.006	199
Tl ^I . .	0.0146	485	0.02	412	0.00025	302
Zn . .	9	485	>9.8	379	>6.9	246
Na . .	5.4	976	>6.9	857	>8.1	691
K . .	3.9	1056	4.6	951	6.0	801

Indessen ist die Ionenlöslichkeit keine einfache Funktion der Haftintensitäten und ihnen nicht in allen Fällen direkt proportional. Wir können uns den Prozess der Ionisierung eines Salzes so vorstellen, daß zunächst das Salz in seine ungeladenen Bestandteile zerfällt, also Chlornatrium in Chlor und Natrium, Ammoniumnitrat in die neutralen Gruppen NH_4 und NO_3 und daß dann die freien Atome oder Gruppen unter Aufnahme elektrischer Ladungen in Ionen übergehen. Je fester die Atombindung in den Molekeln ist, um so geringer wird dieser nichtelektrolytische Zerfall sein. Wir wissen, daß Jodwasserstoff schon bei mäßiger Temperaturerhöhung merklich in Jod und Wasserstoff zerfällt, während Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff bei gleicher Temperatur noch keine direkt nachweisbare, unelektrolytische Dissoziation zeigen. Die Oxyde des Silbers und des Quecksilbers zerfallen weit leichter in Metall und Sauerstoff als die des Kupfers, diese leichter als die des Zinks oder der Alkalimetalle. Es nimmt also im allgemeinen die Festigkeit der Atombindung in derselben Reihenfolge zu, wie die Festigkeit der Elektrizitätsbindung, die Haftintensität.

Indessen steigt die Festigkeit der Atombindung nicht proportional den Haftintensitäten. Solange die Haftintensitäten klein sind, wächst die Atomaffinität langsamer als die Elektroaffinitäten; sind letztere sehr groß, so steigt die Festigkeit der Atombindung stärker als die Haftintensitäten.

Man hat für die Festigkeit der Atombindung ein gewisses, wenn auch nicht genaues Maß in der Bildungswärme der festen Salze. Je größer die Bildungswärme ist, um so mehr Arbeit muß aufgewandt werden, um die Verbindung in ihre Bestandteile zu trennen. Ein genaues Maß dieser Arbeit ist allerdings nicht die

Bildungswärme, sondern die freie Bildungsenergie. Diese läßt sich aber direkt nur schwer bestimmen, und man kann an ihrer Stelle die meist wenig verschiedene Bildungswärme benutzen.

Die Zersetzungsspannung einer Verbindung ist nur für eine Lösung bestimmter Konzentration eine bestimmte Gröfse. Sie ist für die gesättigte Lösung eines Salzes der freien Bildungsenergie gleich. Je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer ist die Zersetzungsspannung, d. h. um so leichter läßt sich die Ladung von den Ionen entfernen. Von der freien Bildungsenergie unterscheidet sich die Zersetzungsspannung dadurch wesentlich, daß nur sie sich additiv aus den Zersetzungsspannungen der einzelnen Ionen zusammensetzt, während die freie Bildungsenergie nur im allgemeinen von der Natur der Bestandteile abhängt, aber in jedem Falle einen individuellen Charakter hat, da sie schon für verschiedene Modifikationen derselben Verbindung verschiedenen Wert besitzt. Man kann aber die freie Bildungsenergie mit Hilfe der Ionenlöslichkeit der Verbindung zu der additiven Zersetzungsspannung in Beziehung bringen. Für gesättigte Lösungen sind beide gleich groß. Die Zersetzungsspannungen der gesättigten Lösungen unterscheiden sich von den Zersetzungsspannungen bei normaler Konzentration um einen nur von der Ionenkonzentration der gesättigten Lösung abhängigen Betrag. Es gilt also die Formel:

$$E_s = E_a + E_k - 0.116 (0.087, 0.058) \log p$$

oder

$$0.116 (0.087, 0.058) \log p = E_a + E_k - E_s.$$

E_s bedeutet die freie Bildungsenergie, E_a und E_k die Zersetzungsspannungen von Anion und Kation in normaler Lösung, p die Normalität der Ionen in der gesättigten Lösung. Die drei Zahlenfaktoren gelten für ein- und ein-, ein- und zwei- und zwei- und zweiwertige Salze. Es ist also die Löslichkeit der Ionen um so größer, je größer der Unterschied ist zwischen der Summe der Zersetzungsspannungen und der freien Bildungsenergie. Eine Zunahme der letzteren bedingt geringere Löslichkeit, weil dann die Aufspaltung der Molekeln in die neutralen Atome geringer ist. Eine Zunahme der Zersetzungsspannungen bedingt eine Zunahme der Ionenlöslichkeit, weil sie zum Ausdruck bringt, daß die aus den Molekeln abgespaltenen Atome um so leichter in Ionen übergehen.

BODLÄNDER¹ hat gezeigt, daß man nach dieser Formel die Lös-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 55.

lichkeit der Größenordnung nach berechnen kann, wenn man an Stelle der freien Bildungsenergie die ihr nur angenähert gleiche Bildungswärme setzt.

Wenn die Bildungsenergien aller Elektrolyte gleich groß wären, würde ihre Löslichkeit genau den Haftintensitäten der Ionen parallel gehen und mit diesen steigen. In Wirklichkeit zeigt sich aber, daß nicht nur die Haftintensität (= Elektrizitätsbindungsbestreben) beim Übergang vom edleren zum unedleren Metall steigt, sondern auch die Bildungsenergie (= Atombindungsbestreben). Die Bildungsenergie des Chlorbleis ist größer als die des Chlorsilbers, diese größer als die des Jodsilbers. Man ersieht das sowohl, wenn man die Bildungswärmen vergleicht,¹ als wenn man die freien Bildungsenergien ihrem genauen Werte nach aus der Löslichkeit berechnet.

Wenn die Haftintensitäten in der Reihe der Metalle und Säurereste ebenso schnell wachsen würden, wie die Bildungsenergien, würden die Löslichkeiten aller Elektrolyte gleich groß sein. Darin, daß die Haftintensitäten schneller wachsen als die Bildungsenergien, zeigt sich der überwiegende Einfluß der Tendenz der Atome, sich mit elektrischen Ladungen zu Ionen zu verbinden. Es wächst bis zu einer gewissen Grenze die Summe $E_a + E_k - E_s$ angenähert einer gewissen Potenz von $E_a + E_k$ proportional. Ein einfaches Gesetz, welches das Anwachsen beherrscht, konnte aber bisher nicht aufgefunden werden, und es ist auch nicht wahrscheinlich, daß ein solches besteht. Feste Stoffe zeigen ganz allgemein die Eigenschaft der Polymorphie; sie können in mehreren Modifikationen auftreten, die sich von einander durch den Energieinhalt und demnach auch durch die Löslichkeit unterscheiden. Wenn wir die Bildungsenergien verschiedener Salze vergleichen, so wählen wir von den Bildungsenergien der verschiedenen Modifikationen jedes Salzes die aus, die der bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck stabilsten Modifikation entspricht. Es ist aber keineswegs sicher, sogar wenig wahrscheinlich, daß die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikationen der verschiedenen Salze diejenigen sind, die einander am meisten analog, am besten vergleichbar sind. Jedes Salz, das wir zum Vergleich heranziehen, bringt einen individuellen Faktor mit sich, die besondere, zufällige Modifikation. Wenn wir alle Salze im gleichen Zustande, vielleicht im amorphen, vergleichen könnten,

¹ Siehe Spalte Q in obiger Tabelle (S. 459) der Löslichkeiten.

würde die Gesetzmässigkeit in den Bildungsenergien und den Löslichkeiten deutlicher sein. Dazu kommt, daß auch keineswegs die gleiche Temperatur für die Löslichkeit einem rationellen Vergleich verschiedener Salze entspricht, doch ist auch hierüber noch nichts bekannt.

Immerhin erkennt man aus der obigen Tabelle, daß ein regelmässiges Ansteigen der Löslichkeit mit der Ionisierungstendenz vorhanden ist. Eine auffällige immer wiederkehrende Erscheinung aber ist es, daß dies nur gilt, solange die Löslichkeit einen gewissen Wert nicht überschritten hat. Im Gebiete der leicht löslichen Salze, oder vielmehr der Salze mit sehr hoher Haftintensität von Anion oder Kation tritt eine Umkehrung ein; die Löslichkeit steigt nicht mit zunehmender Haftintensität, sondern sie sinkt. Die Chloride der Alkalimetalle sind weniger löslich als die des Zinks, Magnesiums oder Calciums, die Chloride der Alkalimetalle weniger löslich als die Jodide, die Kaliumsalze meist weniger löslich als die Natriumsalze.

Auch diese Thatsachen, die der Regel von der zunehmenden Löslichkeit bei steigender Haftintensität der Ionen widersprechen, lassen sich darauf zurückführen, daß die festen Salze, deren Löslichkeiten verglichen werden, sich nicht eigentlich im vergleichbaren Zustande befinden. Bei der Auflösung eines festen Salzes kann Arbeit gewonnen werden. Je leichter löslich ein Salz ist, um so gröfser ist unter sonst gleichen Bedingungen sein Inhalt an arbeitsfähiger Energie. Wenn die Zunahme der Löslichkeit mit zunehmender Haftintensität in demselben Verhältnis fortginge, wie bei den wenig löslichen Salzen, so müfste die Löslichkeit solcher Salze, die aus Ionen von grofser Haftintensität bestehen, eine ungeheure sein. Wenn schon die Löslichkeit des Chlorzinks eine so sehr grofse ist — weit mehr als 10-normal für das Anhydrid — müfste die Löslichkeit des Chlornatriums einen unmöglich hohen Wert besitzen. Der Zunahme der Haftintensitäten von 1.52 beim Übergang vom Silber zum Zink entspricht eine Löslichkeitssteigerung der Chloride um das Millionenfache. Die Haftintensität der Natriumionen ist um etwa 2 Volt gröfser als die der Zinkionen. Würde die Löslichkeit des Chlornatriums entsprechend gröfser sein als die des Chlorzinks (also ca. 10 millionenfach normal!), so hätte das feste Salz einen sehr grofsen Vorrat an freier Energie, der etwa der eines Explosivstoffes vergleichbar wäre. Solche Stoffe mit grofser freier Energie sind aber nicht beständig, und es ist aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß sich ein festes Salz mit

weit geringerer freier Energie bildet, welches dann aber dem Chlorzink und dem Chlorsilber nicht mehr direkt vergleichbar ist. Ob der Übergang der leichter löslichen in die beständige Modifikation durch Polymerisation oder einen anderen Vorgang erfolgt, läßt sich nicht entscheiden. Es nimmt jedenfalls infolge dieses Vorganges die Bildungsenergie beim Übergang vom Chlorzink zum Chlornatrium schneller zu als die Haftintensität.

Gewisse Salze zeigen eine abnorm geringe Löslichkeit, die sich nach der Haftintensität der Ionen nicht voraussehen läßt. Es gehören hierher das Kaliumplatinchlorid, das Baryumsulfat, die Fluoride des Calciums, Magnesiums u. s. w. Es besitzt in diesen Fällen die freie Bildungsenergie einen abnorm hohen Wert, der sich von der Bildungsenergie ähnlicher Salze, des Natriumplatinchlorids, des Magnesiumsulfats, der Alkalifluoride, wesentlich unterscheidet. Man muß annehmen, daß auch hier der individuelle Charakter der ausgeschiedenen Modifikation eine besondere Rolle spielt, so daß die geringe Löslichkeit wesentlich eine Funktion des Bodenkörpers, nicht der Haftintensität der gelösten Ionen ist. Es wird die Konzentration der undissoziierten Molekeln fast auf Null herabgesetzt und dadurch sekundär, nach dem Massenwirkungsgesetz, die Ionenlöslichkeit erniedrigt.

II. Elektroaffinität und Dissoziationsgrad.

Wenn es auch den Anschein haben könnte, als ob gerade der Dissoziationsgrad mit der Elektroaffinität im direktesten Zusammenhang stehen müßte, so widerspricht doch dem ebensowohl die Erfahrung als die theoretische Überlegung. Es ist bekannt, daß die elektrolytische Dissoziation der meisten ein- und einwertigen Salze bei gleicher Konzentration nahezu gleich groß ist. Chlornatrium ist etwa ebenso stark dissoziiert wie Jodnatrium, Silbernitrat wie Kaliumnitrat. Auch bei den zwei- und einwertigen Salzen ist die Dissoziation nahezu dieselbe und keinesfalls in deutlicher Weise von der Stärke der Ionen beeinflusst. Große Verschiedenheiten zeigen nur die organischen Säuren, ferner Merkuri-, Auri-, Stanni-, Platinichlorid, Kadmiumjodid, Ferrifluorid u. a.

Damit ein Salz elektrolytische Dissoziation erleidet, muß die Molekel zunächst in die neutralen Atome zerfallen, und diese müssen dann die Ladungen aufnehmen. Es ist also ebenso wie die Ionenlöslichkeit auch der Dissoziationsgrad außer von der Haftintensität der Ionen abhängig von der Stärke der Bindung zwischen den ein-

zelenen Atomen. Bei den gesättigten Lösungen hatten wir für die Stärke der Atombindung einen Maßstab in der Bildungswärme oder in der freien Bildungsenergie. Es ist aber die freie Bildungsenergie des in der gesättigten Lösung vorhandenen festen Salzes eine größere als die Bildungsenergie der undissoziierten Salz-molekeln, die sich in einer Lösung geringerer Konzentration befinden. Wenn die gesättigte Lösung konzentrierter ist als die Normallösung, so kann Arbeit gewonnen werden, wenn die undissoziierten Molekeln von der Konzentration in der gesättigten Lösung verdünnt werden auf die Konzentration, die sie in der normalen Lösung haben. Um diesen Arbeitsbetrag ist die Bildungsenergie der gelösten undissoziierten Molekeln größer als die Bildungsenergie des festen Salzes. Es ist also auch notwendig, die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln, ihre Konzentration in der gesättigten Lösung zu kennen, um mit Hilfe der Bildungsenergie des festen Salzes und der Haftintensität den Dissoziationsgrad zu berechnen. Für die Bestimmung des Dissoziationsgrades einer normalen Lösung ist also noch die Kenntnis eines dritten Faktors nötig, der direkt mit der Haftintensität in keiner theoretisch abzuleitenden Beziehung steht.

Die Ionenlöslichkeit a in der gesättigten Lösung eines ein- und einwertigen Salzes steht mit der Löslichkeit b der undissoziierten Molekeln in der Beziehung:

$$a^2 = K b,$$

wo K die Dissoziationskonstante des Salzes ist. Die Dissoziationskonstante könnte theoretisch für jedes Salz einen verschiedenen Wert besitzen. Wenn wir thatsächlich finden, daß die Dissoziationskonstante wenigstens der Größenordnung nach für die meisten Salze dieselbe ist, so dürfen wir daraus schließen, daß das Quadrat der Ionenlöslichkeit vieler ein- und einwertigen Salze der Löslichkeit der undissoziierten Molekeln proportional ist. Es ist dies eine rein empirische Regel, die keineswegs allgemeine Gültigkeit besitzt, aber von großem Interesse zu sein scheint.

Die starken binären Elektrolyte zeigen bekanntlich bei wechselnder Verdünnung kein konstantes Verhältnis zwischen dem Quadrat der Ionenkonzentration und der Konzentration der undissoziierten Molekeln, wenn man beide Werte aus der Leitfähigkeit berechnet. Es schwanken die berechneten „Konstanten“ schon für dasselbe Salz beträchtlich, und es ist nicht möglich, die Konstanten verschiedener Salze scharf mit einander zu vergleichen.

RUDOLPHI¹ hat für die starken Elektrolyte empirisch die Formel gefunden:

$$\frac{\alpha^2}{\sqrt{v}(1-\alpha)} = k,$$

wo α der Dissoziationsgrad, v die Verdünnung ist. Benutzt man diese Gleichung als Interpolationsformel und berechnet daraus mittels der RUDOLPHI'schen Konstanten k die Dissoziationsgrade α der gesättigten Lösungen, und mit Hilfe dieser α -Werte gemäß dem Massenwirkungsgesetz die theoretische Dissoziationskonstante

$$K = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = \frac{a^2}{b},$$

so erhält man folgende Zahlen:

	KCl	KClO ₃	KJ	KF	KNO ₃	AgNO ₃
K	3.188	0.822	4.95	6.23	2.74	3.17
	NaCl	NaClO ₃	NaJ	NaBr	NaNO ₃	LiCl
K	3.31	4.1	3.70	3.86	3.59	5.65

Nur beim Kaliumchlorat ist die Konstante erheblich verschieden von der Konstante der anderen Salze. Es mag dies daran liegen, daß dieses Salz von den hier verglichenen die geringste Löslichkeit besitzt, und die „Dissoziationskonstante“ erheblich mit der Konzentration schwankt. Auch bei den übrigen Salzen variiert die Konstante meist in demselben Sinne, wie die Löslichkeiten. Es ist aber im allgemeinen nicht zu verkennen, daß die Konstanten ziemlich nahe bei einander liegen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Werte bei kleinen Schwankungen in den Dissoziationswerten sich sehr erheblich ändern. Auch die RUDOLPHI'schen Konstanten selbst sind bei den einzelnen Salzen wenig verschieden.

	KCl	KClO ₃	KJ	KF	KNO ₃	AgNO ₃
k	1.61	1.14	2.02	1.77	1.70	1.11
	NaCl	NaClO ₃	NaJ	NaBr	NaNO ₃	LiCl
k	1.42	1.61	1.30	1.47	1.34	0.98

Die Leitfähigkeit giebt für starke Elektrolyte nur einen angenähert richtigen Wert des Dissoziationsgrades. Es ist möglich, daß bei genauerer Kenntnis des Dissoziationsgrades sich für die einzelnen Salze Konstanten ergeben würden, die noch näher mit einander übereinstimmen. Aber schon die hier vorliegenden Zahlen

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 17, 277. 385.

beweisen, daß eine angenäherte Übereinstimmung besteht. Die Ionenlöslichkeit konnte in eine ebenfalls empirische Beziehung zur Haftintensität der Ionen gebracht werden. Es ergibt sich daher jetzt, daß auch die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln mit der Haftintensität ihrer Ionen in einer gewissen Beziehung steht. Diese Beziehung gilt allerdings nur für eine gewisse Klasse von Verbindungen, hauptsächlich für die Salze der Alkalimetalle.

Es ist schon oben erwähnt worden, daß die Gleichheit der Dissoziationskonstante von Elektrolyten desselben Typus nicht gilt für einzelne anorganische, sehr schwach dissoziierte Salze, namentlich für die leicht löslichen Haloride der Edelmetalle, des Cadmiums und des vierwertigen Zinns, für Ferrifluorid, Antimonchlorid u. a., sowie namentlich für die organischen Säuren. In diesen Fällen ist die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles nicht proportional der zweiten oder dritten Potenz der Ionenlöslichkeit, sondern sehr viel größer. Alle diese äußerst schwach dissoziierten Verbindungen zeigen auch darin einen Unterschied von den übrigen Elektrolyten, daß sie ohne Zersetzung oder Dissoziation in ziemlich beträchtlichem Grade flüchtig sind, und daß sie sich gleichfalls ohne Dissoziation auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol u. s. w. mehr oder minder stark lösen. Die ganz allgemein hervortretende große Löslichkeit dieser Stoffe im undissoziierten Zustande ist die alleinige Ursache ihrer im Vergleich zur gelösten Quantität geringen Dissoziation. Man wird zu unterscheiden haben zwischen solchen Stoffen, die allgemein leicht flüchtig und leicht löslich sind und solchen, die sich nur dann im undissoziierten Zustande lösen, wenn gleichzeitig die Lösung ihre Ionen in großer Menge aufzunehmen im stande ist. Bei den Verbindungen der zweiten Klasse, zu denen u. a. alle Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle gehören, ist die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles gleichsam nur eine Folge der großen Ionisierungstendenz ihrer Atome und Atomgruppen. Wo diese Ionisierungstendenz nicht zum Ausdruck kommen kann, wie im leeren Raum oder in organischen Lösungsmitteln, fehlt auch die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles.

Bemerkenswert erscheint es, daß die geringe Ionisierungstendenz der Edelmetalle ihren Ausdruck findet bald in einer geringen Gesamtlöslichkeit, bald in geringer Dissoziation. Ersteres ist bei den Merkuhaloiden, den Silberhaloiden, dem Aurochlorid, dem Platinchlorid,

letzteres beim Merkurichlorid, dem Bromid und Cyanid, dem Aurichlorid und dem Platinichlorid der Fall. Es scheint, daß, wenn ein Metall ein höheres und ein niedrigeres Chlorid bildet, immer das erstere im undissoziierten Zustande leichter löslich ist. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß Metalloide im allgemeinen leichter löslich und leichter flüchtig sind, als Metalle. Je mehr ein Salz von dem metalloïdischen Bestandteil enthält, um so mehr wird das Widerstreben des metallischen Anteils gegen eine Löslichkeit im unelektrischen Zustande überwunden.

Man hat versucht, die organischen Säuren und Basen nach ihrer Dissoziationskonstante zu klassifizieren und thatsächlich gewisse Beziehungen zwischen dieser und der Zusammensetzung und Struktur gefunden. Es ist aber aus Obigem ersichtlich, daß bei dem Dissoziationsgrad die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles von wesentlichen Einfluß ist. Auch sie wird sich regelmäßig mit der Zusammensetzung und der Struktur ändern. Es wird aber diese Änderung nach ganz anderen Gesetzen erfolgen, als die Änderung der Haftintensität der Ionen. Diese findet, wie wir oben gesehen haben, einen klaren Ausdruck nicht in der Dissoziationskonstante, sondern in der Ionenlöslichkeit. Wenn man letztere zum Maßstab der Vergleichung wählt, dürften die Beziehungen zur Zusammensetzung und Struktur reiner hervortreten. Noch mehr wird das der Fall sein, wenn man an Stelle der Säuren die Salze edlerer Metalle, namentlich die Silbersalze mit einander vergleicht.¹

Auch bei einigen im undissoziierten Zustande leicht löslichen Stoffen scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen dieser Löslichkeit und der Haftintensität oder vielmehr dem mit ihr parallelen Atombindungsbestreben zu bestehen. So nimmt die Löslichkeit des undissoziierten Teiles ab in der Reihenfolge: Merkurichlorid, Merkuribromid, Merkurijodid. Ähnliches tritt besonders deutlich hervor bei den organischen Säuren. Die größere Haftintensität der Ionen zeigt sich nicht nur in der größeren Löslichkeit des dissoziierten, sondern auch des undissoziierten Anteiles. So sind z. B. die Sulfonsäuren leicht löslich, und die Säuren, welche Nitrogruppen enthalten, weit leichter löslich, als die nicht substituierten Säuren. Es ist aber hier der Proportionalitätsfaktor oder die Potenz der Ionenlöslichkeit,

¹ Eine Ausführung dieses Programms soll den Gegenstand einer eigenen Untersuchung bilden.

mit der die Löslichkeit des undissoziierten Teiles wächst, weit gröfser, als bei den stark dissoziierten Salzen.

Nach dem Dissoziationsgrade ist noch eine dritte Klasse zu unterscheiden, die der anorganischen starken Säuren. Es läfst sich für sie ebenso wie für die anorganischen Salze aus der Leitfähigkeit keine Dissoziationskonstante berechnen. Sie unterscheiden sich aber von den Salzen dadurch, dafs ihre Dissoziation weit gröfser ist. Da diese Säuren zum Teil flüchtig sind, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, sollte man für sie eine gröfsere Löslichkeit des undissoziierten Teiles, also eine geringere Dissoziation erwarten, als für die Salze. Es ist nicht zu erkennen, woher die Verschiedenheit von den Salzen rührt. Hervorzuheben ist, dafs nach RUDOLPHI die nach dessen Formel berechnete Dissoziationskonstante für viele anorganische, namentlich einwertige Säuren nahezu gleich ist. Sie beträgt für:

	HCl	HClO ₃	HClO ₄	HBr	HJ	HSCN
<i>k</i>	4.77	4.33	5.01	6.27	5.82	4.81

Dagegen ist sie für HBrO₃ 1.44 und für die zweibasischen Säuren viel kleiner als für die einbasischen. Bei den sechs einbasischen Säuren scheint die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles gleichfalls mit der Ionenlöslichkeit in einer engen Beziehung zu stehen. Da die Werte von *k* zwar unter sich nahezu gleich, aber etwa dreimal so groß sind, als bei den Alkalisalzen, so ist die Löslichkeit der Ionen im Vergleich zur Löslichkeit der undissoziierten Molekeln hier gröfser, als bei den Salzen.

Es ist keineswegs notwendig, dafs abnorme Werte des Dissoziationsgrades immer von einer abnormen Löslichkeit des undissoziierten Teiles herrühren. Es wird ja die Dissoziation auch bestimmt durch die Haftintensität der Ionen und durch die freie Bildungsenergie der undissoziierten Molekeln. Bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ist die Gesamtlöslichkeit etwa gleich groß. Unter einem Druck von 760 mm des Gases enthält 1 l bei 10° gesättigter Lösung etwa 14 Grammmolekeln Chlorwasserstoff, 15 Grammmolekeln Bromwasserstoff und 12 Grammmolekeln Jodwasserstoff. Da die Dissoziationskonstanten nach RUDOLPHI nahezu gleich sind — 4.77, 6.27, 5.82, sind die Löslichkeiten der undissoziierten Anteile und die Ionenlöslichkeit für alle drei Halogenwasserstoffe nahezu identisch. Es liegt das daran, dafs die freien Bildungsenergieen in demselben Verhältnis zunehmen, wie die Haftintensitäten.

Wir hatten oben gesehen, daß nur bei den Haloiden der edleren Metalle Ag , Hg^{I} , Cu^{I} , Pb^{I} , Tl^{I} die Löslichkeiten vom Jodid zum Chlorid zunehmen, weil bei ihnen die Unterschiede der Haftintensitäten Chlor minus Jod größer sind, als die Unterschiede der Bildungsenergieen. Je größer die Bildungsenergieen selbst werden, um so größer werden auch ihre Differenzen, so daß bei den Haloiden der unedleren Metalle die Unterschiede der Bildungsenergieen größer sind, als die Unterschiede der Haftintensitäten. Dem entspricht es auch, daß bei den unedleren Metallen die Ionenlöslichkeiten vom Jodid zum Chlorid abnehmen. Die Wasserstoffverbindungen der drei Halogene stehen nach ihrer Bildungsenergie in der Mitte zwischen den Haloiden der edleren und der unedleren Metalle. Es sind deshalb die Unterschiede der Haftintensitäten $\text{Cl}-\bar{\text{J}}$ nahezu gleich den Unterschieden der Bildungsenergieen $\text{HCl}-\text{HJ}$. Ebenso viel mehr Energie, als gewonnen wird, wenn Chlor statt Jod eine Ladung aufnimmt, muß mehr aufgewendet werden, wenn Chlorwasserstoff statt Jodwasserstoff in die Atome gespalten wird. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit der drei Halogenwasserstoffe nahezu gleich. Da auch die Löslichkeit der undissoziierten Anteile ziemlich genau dieselbe ist, muß der Dissoziationsgrad der drei Halogenwasserstoffe gleich groß sein.

Wie die Bildungsenergieen vom Chlorzink zum Chlornatrium rascher steigen, als die Haftintensitäten, und wie deshalb die Ionenlöslichkeit des Chlornatriums kleiner ist, als die des Chlorzinks, so ist auch bei der großen Bildungsenergie des Fluorwasserstoffes ihr Unterschied gegen die Bildungsenergie des Chlorwasserstoffes größer, als der Unterschied der Haftintensitäten. Es wird allerdings mehr Energie gewonnen, wenn Fluoratome, als wenn Chloratome in Ionen übergehen, aber noch größer ist der Mehraufwand von Energie, um Fluorwasserstoff, als um Chlorwasserstoff in die Atome zu spalten. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit des Fluorwasserstoffes kleiner, als die des Chlorwasserstoffes. Da die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln bei beiden Halogenwasserstoffen etwa dieselbe sein dürfte, ist der Dissoziationsgrad des Fluorwasserstoffes sehr viel kleiner, als der des Chlorwasserstoffes.

Es war oben (S. 462. 463) darauf hingewiesen worden, daß vielleicht die unverhältnismäßig starke Zunahme der freien Bildungsenergie vom Chlorzink zum Chlornatrium auf einer Polymerisation des

letzteren beruht. Die groÙe Zunahme der freien Bildungsenergie vom Chlorwasserstoff zum Fluorwasserstoff ist wohl mit Sicherheit auf Polymerisation zurückzuführen. Es ist bekannt, daÙ der Dampf des Fluorwasserstoffes zum groÙen Teil aus Molekeln H_2F_2 besteht.

Der dritte Faktor in der Bestimmung des Dissoziationsgrades, die Haftintensität der Ionen, scheint sich besonders darin geltend zu machen, daÙ im allgemeinen zweibasische und dreibasische Säuren weniger dissoziiert sind, als einbasische. Je mehr Ladungen dasselbe Ion zu tragen hat, um so geringer ist die Festigkeit, mit der die einzelnen zurückgehalten werden. Es ist möglich, daÙ die kleinere Dissoziation der Schwefelsäure und der Phosphorsäure gegenüber der Salzsäure, Salpetersäure etc. hierauf zurückzuführen ist. Eine sichere Entscheidung kann noch nicht gefällt werden, weil es schwer ist, den Einfluss jedes der drei Faktoren, der Haftintensität, der Bildungsenergie und der Löslichkeit des undissoziierten Teiles, getrennt zu bestimmen.

Die Stärke der Ionen eines Elektrolyten bedingt nicht so sehr einen bestimmten Dissoziationsgrad, als vielmehr eine bestimmte maximale Ionenkonzentration der Lösungen. Die schwächsten Ionenbildner sind nicht unter den Metallen zu finden, sondern unter den organischen Radikalen. Die Alkyle haben eine gewisse, wenn auch äusserst geringe Tendenz zur Aufnahme positiver Ladungen. Ihre Salze, die Ester, spalten demnach eine äusserst minimale Anzahl von Ionen ab. Immerhin beweist der Vorgang der Verseifung, daÙ eine allmähliche Abspaltung positiv geladener Alkyle erfolgt, die dann mit den Hydroxylionen zu wenig dissoziierten Alkoholen zusammentreten. Die Dissoziation der Ester ist durch die Leitfähigkeit oder durch die Gefrierpunktserniedrigung nicht direkt nachzuweisen. Aber gleiches gilt für Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid. So wie die Ionenkonzentration einer gesättigten Lösung des Chlorids von Silber oder Quecksilber gröÙer ist als die des Jodids, wird auch die Ionenkonzentration in einer Lösung eines Alkylchlorids gröÙer sein müssen als in der eines Alkyljodids. DaÙ dies der Fall ist, geht daraus hervor, daÙ Äthylchlorid mit Jodwasserstofflösung schnell unter Bildung von Jodäthyl reagiert, während Äthyljodid von Salzsäure nicht verändert wird.¹ Es ist

¹ LIEBEN, nach BEILSTEIN's Handbuch.

die Reaktion ganz analog der Umsetzung von Silberchlorid mit Jodwasserstoff, und sie beweist, daß die Konzentration der Chlorionen aus dem Äthylchlorid, wenn auch klein, doch größer ist als die Konzentration der Jodionen aus dem Äthyljodid. Da sich Äthyljodid mit Cyankalium unter Bildung von Äthylcyanid umsetzt, zeigt sich auch in dieser Reaktion, daß das Cyanion noch schwächer ist als das Jodion. Dasselbe ergibt sich auch aus dem fast absoluten Mangel an Dissoziation beim Quecksilbercyanid und der geringen Dissoziation des Silbercyanids, sowie aus der weiter unten zu besprechenden Thatsache, daß die Cyanide weit mehr zur Bildung komplexer Salze neigen als die Jodide.

III. Elektroaffinität und Komplexbildung.

Um den Begriff der komplexen Verbindungen zu präzisieren, soll zunächst folgende Definition für dieselben gegeben werden.

Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion“) mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil“) darstellt.

So besteht z. B. das Kaliumferricyanid aus den beiden ionogenen Bestandteilen K_3 und $FeCy_6$, von welchen letzterer den Neutralteil $FeCy_6$ nach Art einer Molekularverbindung mit den Einzelionen Cy_3 vereinigt enthält.

Wir wollen zunächst solche komplexe Salze ins Auge fassen, deren neutraler Bestandteil, wie $FeCy_6$, vom Typus eines Salzes ist.

Auf die Frage, wodurch die Existenz solcher komplexer Salze erkannt werden kann, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden; erwähnt sei nur, daß unter unsere Definition auch die sogenannten Doppelsalze¹ fallen, die sich von den bisher in engerem Sinne komplex genannten Salzen nur graduell dadurch unterscheiden, daß sie in Lösung viel stärker in die beiden Einzelsalze zerfallen sind. So besteht der Alaun in verdünnter Lösung zum größten Teil aus Ionen K^+ , Al^{+++} und SO_4^{--} , also der Neutralteil Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ befindet sich zum großen Teil außer Verbindung mit dem Einzelion SO_4 .

¹ Siehe OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 3, 596 ff.

Die Existenz eines Doppelsalzes in der Lösung ist immer dann sicher bewiesen, wenn die Löslichkeit auch nur einer seiner Komponenten höher ist, als in deren reiner Lösung oder als sie nach der von NERNST¹ entwickelten Formel der Löslichkeitserniedrigung in Gegenwart der anderen Komponente sein müßte. Eine geringere Löslichkeit jeder Komponente ist nicht notwendig auf die Gegenwart von Doppelsalzmolekeln in der Lösung zurückzuführen, weil die besondere Natur des Bodenkörpers die geringere Löslichkeit herbeiführen könnte. Aber auch in diesem Falle wird sich meist die Existenz komplexer Molekeln in der Lösung nachweisen lassen, beim Alaun z. B. durch Rückdrängung der Hydrolyse des Aluminiumsulfats.

Worauf ist nun dieser graduelle Unterschied in der Komplexität des Alauns und des Kaliumferricyanids begründet?

Die Beantwortung dieser Frage liefert uns für die Beurteilung der Stärke der Ionen sofort folgende zwei wichtigen Gesichtspunkte:

1. Der Neutralteil.

Je größer das Ionisationsbestreben der Komponenten des Neutralteiles des Komplexes ist, um so loser wird der Zusammenhalt des Komplexes sein. Demnach werden sich als Neutralteile von Komplexen vorwiegend solche Salze eignen, deren Komponenten schwache Ionen sind: denn als Neutralteil des Komplexes ist ihre aktive Masse geringer als im freien Zustande, so daß ihre Dissoziation kleiner wird; sie entgehen der Notwendigkeit, sich der Ionen-spaltung zu unterziehen.

In der That ergibt ein Überblick der komplexen Salze mit unzweifelhafter Deutlichkeit, daß die Tendenz zur Komplexbildung mit abnehmender Elektroaffinität steigt. Die einwertigen Alkalimetallsalze sind dementsprechend fast nie Neutralteile eines komplexen Ions; nur die Salze vom Typus des Seignettesalzes, des Glaserit $\text{KNa}_3(\text{SO}_4)_2$, das Salz KNaCO_3 gehören hierher, Salze, die in der Lösung grösstenteils in ihre Komponenten gespalten sind. Allerdings mag hier hervorgehoben werden, daß möglicherweise in konzentrierteren Lösungen selbst einheitlicher Salze solche Komplexbildungen vorkommen, so daß KCl etwa teilweise Ionen K^+ und

¹ NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 372.

(KCl_2)⁻ bildet, deren letzteres aus dem Einzelion Cl und dem Neutralteil KCl bestehen würde.¹ Da sich solche komplexe Ionen einfacher Salze dem Massenwirkungsgesetz gemäß um so reichlicher bilden müssen, je größer die Konzentration der Komponenten des komplexen Ions, also des Einzelions neben dem Neutralteil ist, so ist es sehr plausibel, gerade bei den starken Elektrolyten solche Komplexbildung anzunehmen, wie sie z. B. für ein schwächeres, einfaches Salz, das Cadmiumjodid, nachgewiesen ist, welches nach HITTORF² in größerer Konzentration Ionen Cd^{++} und CdJ_4^{--} bildet, in welchem letzterem Komplex CdJ_2 als Neutralteil neben den Einzelionen J_2 enthalten ist.

Auch das Cadmiumsulfat muß gemäß der auffallenden Konstitution seiner Hydrate ($\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ und $\frac{6}{3}\text{H}_2\text{O}$) komplexe Molekeln der Bruttoformel $\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_3$ bilden, deren Konstitution etwa $\text{Cd}^{++}[\text{2CdSO}_4 \cdot \text{SO}_4]^{--}$ mit komplexem Anion, oder $[\text{Cd} \cdot \text{2CdSO}_4]^{++}\text{SO}_4^{--}$ mit komplexem Kation, oder auch mit zwei komplexen Ionen $[\text{Cd} \cdot \text{CdSO}_4]^{++}[\text{CdSO}_4 \cdot \text{SO}_4]^{--}$ sein könnte.

Daß in konzentrierten Lösungen einfacher Salze komplexe Molekeln vorkommen, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß ihre Existenz in den Lösungen von Gemischen ähnlicher, vollkommen isomorpher Salze nachgewiesen ist. Die Bestandteile einer isomorphen Mischung sollten in der gesättigten Lösung in weit geringerer Menge vorhanden sein, als in der Lösung der reinen Salze, einmal wegen der Gegenwart eines gleichionigen Salzes in der Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz, und sodann deshalb, weil das Potential des festen Salzes durch die Beimengung des isomorphen Salzes verringert ist. BODLÄNDER³ hat aber gezeigt, daß nach den Bestimmungen von FOCK⁴ folgende Salze in gewissen Mischungen mit isomorphen Stoffen größere Löslichkeit haben als im reinen Zustande: Chlorammonium, Bleinitrat, Kaliumsulfat, Baryumformiat, Strontiumdithionat und Bleidithionat in Gemischen mit Chlorkalium, Strontiumnitrat, Ammoniumsulfat, Bleiformiat, Bleidithionat und Strontiumdithionat. In den Lösungen von Chlorkalium und Chlorammonium sind wahrscheinlich neben den Ionen K^+ , NH_4^+ und Cl^- auch Ionen $[\text{NH}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}]^-$ vorhanden.

¹ Vergl. BREDIG, *Zeitschr. physik. Chem.* (1894) 13, 203.

² HITTORF, *Ostw. Klassiker* 23, 101.

³ *Neues Jahrb. f. Mineral.* (1898) 12, 81.

⁴ *Zeitschr. Kryst.* (1897) 28, 337.

Eine jedenfalls viel erheblichere und sicher nachgewiesene Fähigkeit zur Bildung komplexer Salze zeigen schwächere Ionen, als die einwertigen Alkalimetalle. Schon die Erdalkalien, obgleich noch relativ starke Ionen, bilden häufig komplexe Ionen, namentlich das Magnesium ist dafür charakteristisch, welches als Chlorid im Karnallit $K[MgCl_3]$ den Neutralteil des Komplexes $[MgCl_2.Cl]^-$ bildet.

Sehr ausgeprägt ist die Neigung zur Komplexbildung bei den noch schwächeren, dreiwertigen Ionenbildnern, deren Prototyp unter den Kationen das Aluminium ist. Die Existenz des Kryoliths Na_3AlF_6 , der vielen Alkalialuminiumsilikate (Feldspate, Granate etc.), des Natriumaluminiumchlorids $NaAlCl_4$ und vor allem der Alaune bringen dies zur Evidenz. Die Abneigung des Aluminiums gegen die Ionenladung dokumentiert sich im Einklang mit der Komplexbildung in der leichten Hydrolysierbarkeit seiner Salze. Ebenso deutlich ist die Neigung zur Komplexbildung bei den Chromisalzen. Das Sulfat liefert sogar eine komplexe Säure $H_2^{++}[Cr_2(SO_4)_3.SO_4]^{++}$, die in frisch bereiteter Lösung nicht einmal freie SO_4 -Ionen enthält, wie die Nichtfällbarkeit mit $BaCl_2$ beweist.¹ Der Chromalaun und das von KISTIAKOWSKY² genau untersuchte Silberchromioxalat $Ag_3^{+++}[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$ sind weitere Belege hierfür.

Steigt man in der Reihe der Zersetzungsspannungen, also der Elektroaffinität noch tiefer hinab, so kommt man zu den Schwermetallen, deren zahllose komplexe Salze keiner speziellen Darlegung bedürfen. Die komplexen Eisen-, Antimon-, Arsen-, Kupfer-, Silber-, Gold-, Platinverbindungen sind ja Prototype komplexer Ionen. Die schwächsten Ionenbildner, also die edelsten Metalle, Gold und Platin, sind in Form selbständiger, also nichtkomplexer Ionen fast völlig unbekannt. Nur ein Ionenbildner, der Wasserstoff, verdient eine besondere Behandlung, insofern er in doppelter Eigenschaft in komplexen Verbindungen auftreten kann. Nach der gegebenen Definition sind nämlich sowohl die komplexen Säuren, wie die sauren Salze komplexe Verbindungen, und ein prinzipieller Unterschied besteht zwischen den Verbindungen



offenbar nicht (M =Kationen-, Ac =Anionenbildner).

Es ist nur die Frage, ob M oder H im Verband des komplexen Ions sich befindet, ob also die Dissoziation im Sinne

¹ Litteratur und Thatsachen siehe DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* 3.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 6, 106.

H^+ und $[MAc_n]^-$ (komplexe Säure)
 oder M^+ und $[HAc_n]^-$ (saures Salz)
 erfolgt.

Kennt man jedoch die relative Elektroaffinität von M und H , so ist die Frage ohne weiteres zu entscheiden: das schwächere von beiden Ionen wird dem Komplex angehören, das stärkere einzeln vorhanden sein. Diese Folgerung läßt sich an der Erfahrung in weitestem Umfange bestätigen. Die starken Ionen, wie die Alkalien, drängen den Wasserstoff in den Komplex und bilden somit saure Salze, wie $K^+[HSO_4]^-$, $K^+[HF_2]^-$, $Ca^{++}[H_2(CO_3)]_2^{--}$, $K^+[HC_2O_4]^-$ u. s. w. Kationen dagegen, die schwächer als Wasserstoff sind, wie Hg^{II} , Fe^{III} , Au^{III} , Pt^{IV} , Ag bilden komplexe Säuren, z. B. $H_2^{++}[HgCl_4]^{--}$, $H_3^{+++}[FeCy_6]^{--}$, $H^+[AuCl_4]^-$, $H_2^{++}[PtCl_6]^{--}$, $H^+[AgBr_2]^-$.

2. Das Einzelion.

Wir haben bisher nur die Rolle des Neutralteils der komplexen Ionen betrachtet und wenden uns nun dem Einzelion zu.

Die Thatsache, daß als Produkt der Elektrolyse komplexer Verbindungen fast nie das komplexe Ion, sondern nur sein Einzelion entladen auftritt, beweist, daß die Elektroaffinität des komplexen Ions größer ist, als die eines Einzelions. Es wird mit anderen Worten die Elektroaffinität des Einzelions durch Hinzutritt des Neutralteiles verstärkt.

Da nämlich der Zerfall des entladenen Komplexes ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so ist der Inhalt an freier Energie beim Komplex größer als beim Einzelion, und dies Plus an freier Energie muß sich bei Ausnutzung in Gestalt von elektrischer Energie als eine gegen das Einzelion erhöhte Zersetzungsspannung äußern.¹

Diese höhere Zersetzungsspannung, d. h. größere Haftintensität der elektrischen Ladung an einem komplexen Ion kann auch durch folgende physikalische Betrachtung plausibel gemacht werden:

Durch den Neutralteil wird das Volumen, also die Oberfläche, des Einzelions vergrößert, so daß die stets gleiche Ionenladung

¹ Dieser thermodynamische Beweis steht im Widerspruch mit Messungen von J. WAGNER (Habilitationsschrift, Leipzig 1898, S. 113 ff.; die dort angenommenen Zersetzungspunkte sind jedoch so wenig ausgeprägt, daß sie jedenfalls sekundären Erscheinungen der Elektrolyse (insbesondere wohl Depolarisation der Kathode durch die Edelmetalllösung) ihr Dasein verdanken.

von 96540 Coulombs (pro Valenz) auf dem komplexen Ion ein niedrigeres Potential, also größere Haftintensität, besitzt, wie auf dem Einzelion. Auch mit der NERNST'schen Annahme von Elektroatomen würde die Volumenvergrößerung des Ions ein festeres Haften dieses Elektrons ergeben, da ein größerer Bereich der Umgebung des Elektrons von Materie erfüllt ist, die dasselbe vermöge ihrer dem leeren Raum überlegenen Dielektrizitätskonstante an sich zieht, indem eine größere Zahl der ausstrahlenden Kraftlinien Materie durchsetzt.¹ Derselbe Grund läßt sich dafür anführen, daß die höherwertigen Ionen schwächer sind, als die niedrigerwertigen, was insbesondere bei verschiedenen Valenzstufen desselben Metalles auffällt; es muß eben die gleiche Quantität Materie bei Aufnahme mehrerer Ladungen ein höheres elektrisches Potential als bei weniger Ladungen erhalten, d. h. das Bestreben der Ladung, sich von dem Ion zu trennen, wächst mit der Valenz, oder, was dasselbe ist, die Elektroaffinität sinkt mit steigender Valenz.

Es liegt nahe, dem Einfluß des Volumens auch bei anderen als komplexen Ionen nachzugehen, und ein Blick auf die bekannte **LOTHAR MEYER'sche** Kurve der Atomvolumina der Elemente lehrt in der That, daß zwar keine strenge, aber doch höchst auffällige Beziehung zwischen der Elektroaffinität und dem Atomvolumen besteht. Die besonders starken Ionen, die einwertigen Alkalimetalle, bilden nämlich gleichzeitig die abnorm hohen Maxima der Atomvolumenkurve; und zwar in vollem Einklang mit der weiter unten (S. 497) zu besprechenden Beziehung, daß die Stärke der Ionenbildner in einer natürlichen Gruppe mit dem Atomgewicht steigt, nehmen auch die entsprechenden Atomvolumina im gleichen Sinne zu. Selbst das Herausfallen der Schwermetalle Cu, Ag, Au aus der ersten natürlichen Gruppe stimmt aufs beste mit der Atomvolumenkurve, da diese sehr schwachen Ionenbildner auch ganz an den Minimalstellen der Volumenkurve sich finden.

Es kann hiernach sowohl empirisch wie theoretisch als nachgewiesen gelten, daß, abgesehen von der individuellen Natur des Ions, sein Volumen die Elektroaffinität wesentlich in dem Sinne beeinflusst, daß beide Größen gemeinsam wachsen.²

¹ Diese Anschauung verdanken wir einer Besprechung mit unserem verehrten Freunde W. NERNST; vergl. auch NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 13, 531.

² Natürlich wird nicht das Atomvolum des festen Stoffes, sondern dasjenige im Zustande des gelösten Ions hier primär maßgebend sein, doch

Welche Einzelionen nun besonders einer Stärkung ihrer Elektroaffinität bedürfen, also zu Komplexbildung neigen werden, ist fast selbstverständlich zu beantworten: Je schwächer ein Einzelion ist, um so weitergehend wird es sich durch Addition von Neutralteilen komplex zu machen suchen, wenn es durch ein starkes entgegengesetztes Ion zur Dissoziation gezwungen wird (siehe S. 457).

Doppelnitrate sind sehr selten, Doppelsulfate und Doppelhaloride äußerst häufig. In der Reihe Chlor-Brom-Jod-Cyan finden wir eine höchst augenfällige Zunahme in der Neigung zur Komplexbildung, z. B. wächst die Löslichkeit der Silberverbindungen in den entsprechenden Kaliumsalzen, die durch Bildung komplexer Verbindung bedingt ist, wie allgemein bekannt in der Richtung, daß KCl wenig AgCl, KBr mehr AgBr, KJ viel AgJ und KCy äquivalente Menge AgCy löst. Besonders charakteristisch ist die Neigung des Cyans zur Bildung komplexer Verbindungen. Sie geht Hand in Hand mit der großen Schwäche des Cyanions, welche aus der Nichtdissoziation von HCy, HgCy₂, der Schwerlöslichkeit der Schwermetallcyanide und der Hydrolyse¹ des Kaliumcyanids deutlich zu ersehen ist.

Besonders schwache Einzelionen, bei denen man danach ebenfalls starke Komplexbildung erwarten darf, sind — schon wegen ihrer Mehrwertigkeit — Sauerstoff und Schwefel.

Die Zersetzungsspannung der O-Ionen und S-Ionen ist äußerst gering. Sie läßt sich ihrem genauen Werte nach nicht bestimmen, weil Lösungen mit meßbarer Konzentration an O- und an S-Ionen sich nicht darstellen lassen. Schon darin zeigt sich die Schwäche beider Ionen, daß sie sich sofort, wenn man z. B. K₂O oder K₂S in Wasser bringt, der in ihm in minimaler Menge enthaltenen H-Ionen bemächtigen und mit ihnen OH- und SH-Ionen bilden. Auch in der geringen Löslichkeit fast aller Oxyde und Sulfide zeigt sich die Schwäche der O- und S-Ionen. Bei den Sulfiden tritt sie außerdem noch in der großen Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen von Schwefelionen mit unlöslichen Sulfiden, z. B. [SnS₃]⁻⁻⁻ zu Tage.

fehlen über letzteres bisher jegliche Kenntnisse, da die komplizierte Bedeutung der spez. Gewichtsmodule vorläufig keine Unterlagen dafür bieten.

— ¹ Die Hydrolyse ist ein Kennzeichen für die Schwäche eines Ionen, insofern sie (bei saurer Reaktion) die Unterlegenheit des Kations oder (bei alkalischer Reaktion) des Anions gegenüber dem schwachen H⁺- resp. OH⁻-Ion des Wassers beweist.

Eine Verringerung der Wertigkeit bringt bei solchen Ionen eine sehr erhebliche Steigerung der Elektroaffinität zu stande; so sind die entsprechenden einwertigen Ionen OH^- und SH^- bereits stark genug, um mit den starken Alkalimetallen in Wasser lösliche, weitgehend elektrolytisch gespaltene Verbindungen zu bilden. Ganz dieselbe Stärkung zeigen alle mehrwertigen Anionen mit durch Wasserstoff verringerter Wertigkeit, d. h. in den sauren Salzen. So ist das Ion HSO_4^- stärker, als SO_4^{--} , so ist H_2PO_4^- stärker, als HPO_4^{--} , stärker als PO_4^{---} , denn NaH_2PO_4 vermag noch etwas H-Ionen zu bilden, es reagiert sauer, Na_2HPO_4 ist bereits schwach hydrolytisch gespalten und Na_3PO_4 ist völlig hydrolysiert; dasselbe illustriert die vom tertiären zum primären Calciumphosphat ansteigende Wasserlöslichkeit.

Wie in den sauren Salzen schwache Anionen durch Verminderung ihrer Wertigkeit gestärkt werden, so stellen die basischen Salze in gleicher Weise gestärkte Kationen dar. Das dreiwertige deshalb schwache Bi^{+++} bildet keine wasserbeständigen Salze, wohl aber das einwertige BiO^+ , analog verhält sich Sb, und die Uranyl-salze mit dem Ion UO_2^{++} sind sogar die einzigen existenzfähigen Kationen des Urans. Im gleichen Sinne spricht die Neigung der Ferrisalze zur Bildung basischer Verbindungen, die bei den Ferrosalzen fehlt. Auch durch teilweise Addition des Anions an schwache Kationen wird eine Wertigkeitsverringerung und Stärkung der Kationennatur herbeigeführt. Ein besonders interessantes Beispiel hierfür liefern die Chromisalze. Das Chromion Cr^{+++} ist als dreiwertig sehr schwach (siehe S. 476) und deshalb additionsbedürftig. Nun scheinen in der That die grünen Chromisalze nur einen Teil ihres anionischen Bestandteiles wirklich als Anionen zu besitzen, während der andere Teil an das Kation addiert ist. Sehr deutlich ist dies beim Chromisulfatchlorid, nach uns $[\text{CrSO}_4]^+ \text{Cl}^-$, welches gemäß seinem Verhalten gegen BaCl_2 das SO_4 nicht als selbständiges Ion enthält; nach PÉLIGOT sind bei den grünen Salzen nur $\frac{2}{3}$ des Anions in Form von Einzelionen vorhanden, während die violetten Salze nicht komplex sind, demgemäß den anionischen Teil vollständig frei enthalten.

Man kann offenbar sowohl die Anionen der sauren, wie die Kationen der basischen Salze als durch H-, resp. O- oder OH-Addition komplexe Ionen betrachten.

Bei dieser Gelegenheit scheint es angebracht, noch die Erfahrung hervorzuheben, daß bei den meisten bekannten komplexen Anionen

das Einzelion mit dem anionischen Bestandteil des Neutralsalzes gleichartig ist, so sind z. B. zwar Verbindungen wie K^+ , $AgCy_2^{--}$ bekannt, nicht aber K^+ , $AgCyCl^-$.

Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß Neutralteil und Einzelion einen homogenen Komplex bilden müssen, um als komplexes Ion zu fungieren. Die Homogenität ist aber um so leichter erreichbar,¹ in je näherer chemischer Analogie die beiden Komponenten des komplexen Ions stehen. In dem gewählten Beispiel ist offenbar die chemische Analogie zwischen $AgCy$ und Cy gröfser, als zwischen $AgCy$ und Cl , und so wird allgemein von den verschiedenen möglichen Komplexen derjenige der stabilste sein müssen, der im Neutralteil dasselbe Anion enthält, wie das Einzelion.

Daß aber auch komplexe Ionen existieren, in denen das Anion des Neutralteiles und das Einzelion verschieden sind, dafür kann als Beleg der Kainit $K[MgSO_4Cl]$ angeführt werden. Ebenso sind die Doppelsalze des $HgCl_2$ mit Chromaten, wie z. B. $K_2CrO_4 \cdot 2HgCl_2$ als komplexe Anionen, wie hier $[2HgCl_2 \cdot CrO_4]^{--}$, mit gemischt anionischen Bestandteilen zu betrachten. Außerdem sind soeben von klassischer Hand² zwei hochinteressante Beispiele in Gestalt der Säuren H_2PtCl_4O und H_2AuCl_3O entdeckt worden. Ihre Ionen sind als Kation der Wasserstoff H^+ , als Anion die Komplexe $PtCl_4(OH)^-$ oder $[PtCl_4 \cdot O]^{--}$ resp. $AuCl_3(OH)^-$ oder $[AuCl_3 \cdot O]^{--}$, wie sich aus ihrem Überführungsverhalten ergibt, oder im Sinne unserer Auffassung das Einzelion $(OH)^-$ oder O^{--} , verstärkt durch Addition der Neutralteile $PtCl_4$, resp. $AuCl_3$. Obwohl die Leitfähigkeiten dieser interessanten Säuren nicht gemessen sind, so zeigt doch ihr Verhalten gegen Lackmus und die Angabe, daß ihr Leitvermögen „mäfsig gut“ sei, mit Sicherheit, daß ihr Dissoziationsgrad zum mindesten der einer schwachen organischen Säure sei, also ungeheuer überlegen demjenigen des Wassers. Dies ist wohl einer der auffallendsten Belege für die Stärkung eines schwachen Einzelions durch Addition eines Neutralteiles.

Bei allen bisher betrachteten komplexen Ionen mit einer salzartigen Verbindung als Neutralteil muß es auffallen, daß immer das Anion und nie das Kation komplex ist. Dies steht in ursächlichem Zusammenhang mit der weiter unten zu besprechenden Tatsache, daß es nur wenige Anionen von so großer Elektroaffinität

¹ Wie aus den Löslichkeitsverhältnissen bekannt ist.

² HITTORF und SALKOWSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 28, 546.

giebt, wie die starken Kationen. Den letzteren gegenüber wird demgemäß meist das Bedürfnis der schwächeren Anionen zur Geltung kommen, sich durch Addition eines Neutralteiles zu verstärken.

Da wir nun aber in den Anionen NO_3 , ClO_3 , ClO_4 solche von sehr großer Elektroaffinität kennen gelernt haben, und andererseits kein Mangel an schwachen Kationen ist, so liegt offenbar die Möglichkeit vor, auch komplexe Kationen zu konstruieren.¹ Ein geeignetes Ausgangsmaterial ist das Silbernitrat, welches das schwache Ag^+ mit dem starken NO_3^- vereinigt. Aus Gründen der chemischen Analogie geeignete Neutralteile des Ag^+ sind Ag-Salze mit möglichst schwachen Anionen, und in der That zeigt die Litteratur,² daß schwerlösliche Ag-Salze in AgNO_3 -Lösung um so reichlicher aufgenommen werden, je schwächer ihr anionischer Bestandteil ist; so ist AgJ sehr reichlich und sehr viel stärker löslich als AgCl , und es ist Herrn HELLWIG im Göttinger Institut für physikalische Chemie auf unsere Veranlassung gelungen, ein komplexes Salz $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$ in Lösung und fester Form nachzuweisen; bei ersterem würde demnach das komplexe Ion $[\text{Ag}_3\text{J}]^{++}$ aus den Einzelionen Ag_2^{++} und dem Neutralteil AgJ gebildet sein.³ Es ist hiernach zu vermuten, daß AgNO_3 mit AgCy noch erheblich komplexer als mit AgJ sein wird. Obwohl systematische Untersuchungen bisher fehlen, so läßt doch die mehrfach bemerkte Löslichkeit von schwachen Salzen schwacher Kationen in den entsprechenden Nitraten die Richtigkeit unserer Annahme der allgemeinen Existenz komplexer Kationen unzweifelhaft erscheinen.

So hat man höchstwahrscheinlich den Boracit $\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$ als aus dem komplexen Kation $[\text{Mg} \cdot \text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15}]^{++}$ und den Anionen Cl_2^- bestehend aufzufassen, sicherlich enthält der Apatit $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ das komplexe Kation $[\text{Ca} \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8]^{++}$ und auch die neuerdings von PRUSSIA⁴ beschriebenen Verbindungen von HgCy_2 mit Merkurisalzen sind als komplexe Kationen mit dem Einzelion Hg^{II} und dem Neutralteil HgCy_2 anzusehen.

¹ Die formale Möglichkeit der Existenz komplexer Kationen ist bereits von KISTIAKOWSKY l. c. (S. 474) S. 113 erwähnt worden.

² Siehe DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.*

³ Daß in der Lösung dieses komplexen Salzes das Jod bei der Elektrolyse wirklich zur Kathode wandert, ist von Herrn HELLWIG ebenfalls bestätigt worden.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* (1898) 28, II, 113.

Eine besondere Gruppe komplexer Elektrolyte enthält Ionen, die nicht aus Einzelionen und Neutralteil, sondern aus zwei oder mehr Ionen aufgebaut sind. Hierher gehören die Anionen der sauren Salze, z. B. HSO_4^- aus SO_4^{--} und H^+ , die Kationen der basischen Salze, z. B. UO_2^{++} aus U^{++++} und 2O^{--} , BiO^+ aus Bi^{+++} und O^{--} , ferner die komplexen Ionen, die sich höchst wahrscheinlich in Lösungen ternärer und quaternärer Salze infolge stufenweiser Dissoziation finden, z. B. $[\text{BaCl}]^+$, $[\text{KSO}_4]^-$ und endlich Ionen vom Typus der FEHLING'schen Lösung, also $-\text{[COO.CHOCuOHC.COO]}^-$ und ähnliche. Auch diese komplexen Ionen zeigen große Unterschiede in dem Grade der Komplexität, d. h. in der Beständigkeit. Die Einzelionen sind um so fester an einander gebunden, je schwächer sie sind. Die Weinsäure giebt nur mit Metallen von geringer Elektroaffinität komplexe Tartrationen, nicht mit Alkali- und Erdalkalimetallen und von den Eisenionen nur mit den schwachen Ferri-, nicht mit den starken Ferroionen, von den Kupferionen nur mit den Cupri-, nicht mit den Cuproionen. Andererseits bilden diese schwachen Metallionen nur mit solchen organischen Anionen ein komplexes Anion, die eine oder mehrere alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das Metall ein alkoholisches Wasserstoffatom ersetzt. Die geringe Stärke des durch Abspaltung eines alkoholischen Wasserstoffes entstehenden Anions RO^- macht im Einklang mit den früheren Erwägungen erklärlich, daß ein aus beiden gebildetes komplexes Anion besonders beständig, besonders wenig dissoziiert ist. Auf gleicher Ursache beruht es, daß nur äußerst schwache Kationen, wie U und Bi, mit den schwachen Anionen O komplexe Kationen von hoher Beständigkeit bilden. Auch die Neigung zur Bildung der komplexen Anionen der sauren Salze zeigt sich nur bei relativ schwachen Anionen wie SO_4 , PO_4 , CO_3 ; es scheint, daß die Fähigkeit zur Bildung saurer Salze in höherem Grade abhängt von der Schwäche des nicht komplexen Anions als von der Mehrwertigkeit, auf die sie meist zurückgeführt wird. Die ziemlich starke Unterschwefelsäure bildet, obwohl sie zweiwertig ist, keine sauren Salze. Die schwachen Säuren, Flußsäure und Essigsäure, bilden saure Salze, obwohl sie einwertig sind, und die ziemlich schwache Oxalsäure bildet, obwohl sie zweiwertig, ist ein Salz $(\text{NH}_4)\text{H}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, gleich als ob sie vierwertig wäre.

Es sind diese Ionen, die aus mehreren Ionen, nicht aus Ion und Neutralteil zusammengesetzt sind, deshalb in die oben S. 18 gegebene Definition nicht aufgenommen worden, weil sie mehr zu

den zusammengesetzten Ionen vom Typus SO_4 , $\text{CH}_3\text{Cl.CO}_2$, MnO_4 u. s. w. gehören, und sich schwer von ihnen abgrenzen lassen. Andererseits allerdings besteht nur ein mehr formaler Unterschied zwischen den Ionen der sauren Sulfate und der sauren Acetate, von denen nur die letzteren in Ion und Neutralteil direkt zu zerlegen sind, während das bei den ersteren nur möglich ist, wenn sie das doppelte des gewöhnlich angenommenen Molekulargewichts besitzen.

3. Einfache Neutralteile.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich auf solche komplexe Salze beschränkt, deren Neutralteile nach dem Typus der Salze binär zusammengesetzt sind, so daß solche Neutralteile für sich — wenn auch wegen der Schwäche ihrer Ionen nur wenig — dissoziationsfähig sind. Unsere Definition umfaßt jedoch absichtlich auch solche Komplexe, deren Neutralteil einheitlich und nicht (meßbar) ionenspaltbar ist.

Die allgemeinst bekannten solcher komplexen Salze sind die Ammoniakverbindungen, bei denen ein oder mehrere Molekeln NH_3 die Rolle des Neutralteiles in komplexen Kationen übernehmen, und wie ein Überblick lehrt, offenbar und vorzugsweise schwache Kationen in ihrer Elektroaffinität stärken. Schon die relativ starken Erdalkalisalze bilden — allerdings leicht zersetzliche — NH_3 -Verbindungen. Längst bekannt sind die Cupriammoniakverbindungen, bei denen die schwachen Cupriionen das Einzelion darstellen, von BODLÄNDER¹ ist die Existenz von Silberammoniakionen der Zusammensetzung $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_3]^{++}$ nachgewiesen worden, und in großer Vollständigkeit sind durch die neueren Forschungen WERNER's, JÖRGENSEN's und ihrer Mitarbeiter die Amminsalze des Chroms, Kobalts, Platins etc. bekannt geworden, deren Ionenzustand namentlich von WERNER untersucht und in sein bekanntes System gebracht wurde.

Nach den vorhergehenden Betrachtungen ist hier zu erwarten, daß, je schwächer das Schwermetallkation ist, um so größer seine Neigung zur Addition des Neutralteiles NH_3 sein wird. Hiermit steht im Einklang, daß thatsächlich immer von dem mehrwertigen Ion das wenigerwertige an Ammoniakadditionsneigung übertroffen wird. Während die Cuprosalze nur in beschränktem Maße NH_3 addieren, thun dies bekanntlich die Cupriverbindungen mit größter Vorliebe.²

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 730.

² Siehe *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 171, Referat 55 über JOANNIS.

Die Festigkeit, mit der Ammoniak in diesen komplexen Kationen, gehalten wird, läßt sich zahlenmäßig durch Messung des NH_3 -Partialdruckes solcher Salze feststellen. Obwohl Messungen darüber nicht vorliegen, zeigt doch die Thatsache, daß die Kobalto- und Merkurammoniaksalze schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ihr NH_3 verlieren, während die Cobalti- und Merkurverbindungen völlig beständig sind, daß in letzteren das NH_3 viel fester haftet, also in der That auch hier der höheren Wertigkeitsstufe das höhere Additionsvermögen zukommt.¹ Auch die Bildungswärmen von Amminsalzen aus Ammoniak und Salz können einen Maassstab für die Festigkeit der NH_3 -Bindungen abgeben. Neuerdings sind solche Zahlen von MATIGNON² zusammengestellt worden, aus denen z. B. die analogen Verbindungen $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ mit den Dissociationswärmen 119 resp. 103 K schließen lassen, daß das NH_3 an dem schwächeren Zn fester haftet, als an dem stärkeren Ca. Andere Amminsalze dissoziieren nicht analog, wie $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in $2\text{NH}_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, während $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in $4\text{NH}_3 + \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zerfällt, sodaß hier keine Vergleichbarkeit vorliegt. Über eine solche Vergleichbarkeit wären besondere Hypothesen erforderlich, zu deren Erhärtung das vorliegende Material jedoch nicht ausreichend erscheint.

Aus dem Vergleich der Dissoziationswärmen (Q) oder der NH_3 -Tensionen (T) von $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ($Q = 156$ K) und $\text{PdJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ($Q = 129$ K), sowie $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T = 1.2$ cm Hg, 0°) und $2\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T = 8.8$ cm Hg, 0°), und ebenso von $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T = 26.3$ cm Hg, 0°) und $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T = 60.5$ cm Hg, 0°) scheint es, als ob das stärkere Anion (Cl) auch die festere NH_3 -Bindung veranlaßt; dies läßt sich gemäß unseren Ansichten dahin deuten, daß das stärkere Anion das Metall zu weitergehender Ionenbildung veranlaßt, und so dessen NH_3 -Additionsbedürfnis erhöht.

Daß bei den Platinverbindungen nur die zweiwertigen ein ausgeprägtes NH_3 -Bindungsbestreben besitzen, welches der vier-

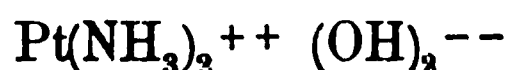
¹ Hierhin gehören auch die interessanten, von MOISSAN (*Compt. rend.* [1898] 127, 685 und *Chem. Centralbl.* [1898] 2, 1241) und von GÜNTZ entdeckten Ammoniakmetalle, die als entladene komplexe Metallammoniakionen angesehen werden können. Es ist bemerkenswert, daß Calcium eine Verbindung $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$, Lithium $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$, dagegen Kalium und Natrium nur KNH_2 und NaNH_2 liefern, worin sich die mit zunehmender Schwäche gesteigerte Additionsfähigkeit ebenfalls sehr auffällig ausspricht.

² *Compt. rend.* (1899) 128. 103.

wertigen Reihe fehlt, läßt sich so erklären, daß die Tendenz des Platins, vierwertige Kationen zu bilden, so gering ist, daß sie auch durch NH_3 -Addition nicht genügend gestärkt werden kann; es besitzt vielmehr eine ausgesprochene Neigung zur Anionenbildung, denn alle bekannten vierwertigen Platinverbindungen enthalten das Platin nicht einmal elektrisch neutral, sondern in einem komplexen Anion, wie mit besonderer Deutlichkeit das oben S. 479 zitierte Verhalten der HITTORF-SALKOWSKI'schen Säure beweist.

Die Platinosalze sind für sich auch elektrolytisch kaum dissoziiert, Pt^{II} besitzt ebenfalls Neigung zur Bildung komplexer Anionen (wie in K_2PtCl_4), doch kommt seine Fähigkeit, in Kationen einzugehen, durch NH_3 -Addition noch zum Vorschein.

Wie groß die Erhöhung der Elektroaffinität durch NH_3 -Addition ist, läßt sich ermessen, wenn man bedenkt, daß selbst dies sehr schwach $+$ -elektroaffine Pt^{II} durch 2NH_3 derart gestärkt wird, daß es ein leicht lösliches, stark alkalisch reagierendes, also vermutlich weitgehend dissoziiertes Hydroxyd bildet, welches der Formel



entspricht, und es nimmt nicht wunder, wenn das erheblich stärkere, wenn auch noch relativ schwache Einzelion Wasserstoff durch NH_3 -Addition zu einem komplexen Ion¹



dem Ammonium, wird, welches an Stärke, wie wir weiter unten ausführen werden, dem Kalium äußerst nahe steht.

Das Beispiel des NH_3 legt nun nahe, nach weiteren additionsfähigen, einfachen Neutralteilen zu suchen, welche die Elektroaffinität schwacher Einzelionen verstärken. Und in der That findet sich eine große Anzahl solcher vor.

Als eine sehr einfache derartige Addition kann man diejenige des gleichen Stoffes betrachten, welcher das Ion bildet, wofür als bestuntersuchtes Beispiel das Merkuroion angeführt werden kann. Das schwache, zweiwertige Merkuriion Hg^{++} addiert als Neutralteil ein zweites Hg, um damit das viel stärkere (ebenfalls zweiwertige) Merkuriion



¹ Die formale Auffassung des Ammoniums als eines durch NH_3 verstärkten Wasserstoffes ist bereits von WERNER und MIOLATI (*Zeitschr. phys. Chem.* [1893] 12, 35) ausgesprochen worden.

zu bilden. In der That hat Ogg¹ unzweifelhaft nachgewiesen, daß die Merkurosalze nicht die Formel $\text{Hg}^+\text{Ac}^{1-}$, sondern $\text{Hg}_2^{++}(\text{Ac}^1)_2^{--}$ besitzen.

Die beiden zuletzt betrachteten einfachen Neutralteile, nämlich Metalle und Ammoniak, sowie die Derivate des letzteren (Methylamin, Pyridin u. s. w.), die hier nur erwähnt sein mögen, teilen die Eigentümlichkeit mit einander, daß sie lediglich an Kationen addierbar sind. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu der Fähigkeit der salzartigen Neutralteile, sowohl mit Kationen, wie Anionen Komplexe bilden zu können; so sahen wir z. B. das AgJ im stande, einerseits mit den Kationen Ag das komplexe Kation $[\text{Ag}_2(\text{AgJ})]^{++}$ des Jodsilbernitrats $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$, wie andererseits mit dem Anion Jod das komplexe Anion $[(\text{AgJ})\text{J}]^-$ des Kaliumsilberjodids $\text{K}[\text{AgJ}_2]$ zu bilden.

Es läßt sich daraus schliessen, daß die salzartigen Neutralteile sowohl positivierend, wie negativierend wirken können, während bei den einfachen Neutralteilen nur einer der beiden Charaktere auftritt.

Daß es nämlich auch negativierende Neutralteile giebt, also solche, die sich an Einzelanionen zur Bildung komplexer Anionen anlagern, läßt sich an einer grossen Reihe von Verbindungen erkennen.

Die alkalische Reaktion der löslichen gelben Chromate beweist die Schwäche des Ions CrO_4 ; sobald dasselbe jedoch CrO_3 als Neutralteil addiert, entsteht das viel stärkere komplexe Anion $(\text{CrO}_3).\text{CrO}_4^{--}$, dessen Salze, die Bichromate, durch das Fehlen der Hydrolyse und die grössere Löslichkeit vieler Salze (Ca , Sr , Ba , Cu , Ag) diese Zunahme der Elektroaffinität beweisen.

Ganz analog wie die Chromate verhalten sich nun fast alle sauerstoffhaltigen Anionen: das Ion SO_4^{--} verstärkt sich durch Addition von SO_3 zu den Pyrosulfaten mit dem komplexen Anion $[(\text{SO}_3).\text{SO}_4]^{--}$, dessen grössere Stärke gegenüber dem SO_4 in der leichten Löslichkeit des Baryumpyrosulfats gegen die minimale des Baryumsulfats ihren Ausdruck findet. Und so sind alle Pyrosäuren in diesem Sinne aufzufassen. Die Dithionate sind komplexe Sulfationen mit dem Neutralteil SO_2 : auch das Baryumdithionat BaS_2O_6 ist leicht löslich.

¹ Ogg, *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 285.

Das äusserst schwache Ion der Kieselsäure hat ein entsprechend grosses Bestreben, sich durch Addition von Neutralteilen zu verstärken, SiO_3^{--} addiert SiO_2 unter Bildung von Polysilikaten mannigfachster Art, es addiert Wolframtrioxyd, Bortrioxyd unter Bildung komplexer Anionen, deren Salze durch ihre Nichthydrolysierbarkeit und Löslichkeit die Stärkung der Elektroaffinität des komplexen gegen das Einzelion auf das deutlichste darlegen.

Auch hier zeigt sich wieder, dass die Schwäche der Ionen sowohl ihr Bestreben, Neutralteile, wie Einzelionen eines Komplexes zu bilden, bestimmt. Die Anionen der Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure sind sämtlich so schwach, dass ihre normalen Salze alkalisch reagieren, also hydrolysiert sind. Die Existenz der entsprechenden Polysäuren, die offenbar nichts anderes als sozusagen selbstkomplexe Ionen sind, kommt in der komplizierten Zusammensetzung der vielen bekannten Salzreihen dieser Säuren zum Ausdruck.

Aus der Unzahl der komplizierten anorganischen Säuren seien nur die Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäuren und die Kieselwolframsäuren hervorgehoben, in denen ein resp. mehrere MoO_3 und WO_3 , analog dem NH_3 in den Amminsalzen, die Rolle des Neutralteiles im komplexen Anion übernehmen.

Auch die durch Mannit- oder Glycerinaddition bis zur Titrierbarkeit verstärkte Borsäure¹ gehört in diese Kategorie komplexer Säuren.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und alle Anionen der Sauerstoff- und Sulfosäuren als Komplexe betrachten, in denen der Sauerstoff, resp. Schwefel den Neutralteil darstellt, durch dessen Addition die schwachen Einzelionen verstärkt werden. Es steht damit im Einklang, dass die stärksten, weil einwertigen Anionen F, Cl, Br, J, Cy als solche bereits beständige und lösliche Elektrolyte bilden können, die schwächeren zweiwertigen O, S, Se, Te bilden in Wasser hydrolysierte oder unlösliche Verbindungen, werden jedoch durch Addition von Sauerstoff oder Schwefel als Neutralteil zu verhältnismässig starken (komplexen) Anionen, deren Stärke übrigens mit der Anzahl der addierten Neutralatome wächst, wie das Beispiel der schwefligen und Schwefelsäure neben vielen anderen bestätigt. Es wird durch eine solche Auffassung verständlich, weshalb die Wertig-

¹ KLEIN, *Bull. Soc. Chim.* (1878) 29, 195; COPAUX, *Compt. rend.* (1898) 127, 756.

keit der Sauerstoffsäuren der Wertigkeit der entsprechenden sauerstofffreien Säuren fast immer gleich ist. Die Sauerstoffsäuren der Halogene sind sämtlich, bis auf die Überjodsäure, einwertig, die der Schwefelgruppe sind sämtlich zweiwertig, die der Stickstoffgruppe meist dreiwertig. Bei letzteren Säuren wirkt die Abneigung der Atome gegen eine Häufung der Ladungen zur Bildung von Pyrosäuren unter Verminderung der an einem Atom haftenden Ladungen. Das tritt noch stärker bei den Sauerstoffsäuren der vierwertigen Elemente hervor, die fast ausschließlich zweiwertige Pyrosäuren bilden. Auch die Polysulfide der Alkalien, wie K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , dürften als durch S-Addition verstärkte Sulfide aufzufassen sein, gerade so wie die Existenz der Verbindungen $K[Br_3]^-$, $K[(J_2)J]^-$ ein wegen der Stärke der Einzelionen allerdings schwächeres Bestreben zur Komplexbildung der Halogene beweist, welches auch bei dem schwächsten der drei Halogene, dem Jod, deutlich am stärksten vorhanden ist.

Dafs die stärksten Einzelionen, die Halogene, durch Sauerstoffaddition zu noch stärkeren Ionen werden, ist offenbar, und so sind in der That die Ionen ClO_3^- , ClO_4^- und die entsprechenden Br- und J-Ionen schon nach der auffallenden Löslichkeit ihrer Salze als die stärksten existierenden Anionen zu betrachten. Dafs das Fluor keine Oxysäuren bildet, mufs wohl als individuelle Eigentümlichkeit seiner Atomaffinität betrachtet werden, könnte aber auch daher rühren, dafs seine Elektroaffinität schon zu grofs ist, um sich noch durch Addition stärken zu können. Die dreiwertigen Metalloide B, N, P, As, Sb bilden wasserbeständige Verbindungen, in denen sie als Anionen fungieren, nicht selbständig, sondern nur, wenn ihre Elektroaffinität durch O- oder S-Addition gestärkt worden ist.

Entsprechend der Elektroaffinität des in solchen Säuren enthaltenen Einzelions, gestaltet sich dann auch die Stärke des durch Sauerstoffaddition entstandenen komplexen Ions: die Sauerstoffsäuren der Halogene sind die stärksten, die der Schwefelreihe merklich schwächer und noch schwächer die Reihe, welcher Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure angehört.

Dabei liegen dem Vergleich der Elektroaffinitäten die Säureanionen in ihrer maximalen Wertigkeit zu Grunde. Diese maximale Wertigkeit, die erfahrungsgemäfs diejenige des Einzelions nach unserer eben entwickelten Auffassung ist, oder, wie man auch sagen kann, diejenige des ihnen charakteristischen metalloiden Elementes, diese maximale Wertigkeit kann in verschiedener Weise verringert werden.

Erstens können bei Nichtersatz aller dissoziierbaren Wasserstoffatome durch starke Kationen die Ionen der sauren Salze entstehen, deren größere Stärke dem maximalwertigen Ion gegenüber schon oben (S. 478) besprochen wurde.

Zweitens kann durch Wasserabspaltung die Wertigkeit abnehmen, wie dies bei der Phosphorsäure bekannt ist, welche aus $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ die Metaphosphorsäure HPO_3 bildet. Das so resultierende einwertige Metaphosphatanion PO_3^- unterscheidet sich jedoch von den Phosphatanionen wesentlich durch einen Mindergehalt an Wasser. Der Träger der positiven Ladung H_2PO_4 ist größer als im Metaphosphation PO_3 und hält deshalb aus den oben (S. 475. 476) angeführten Gründen die Ladung fester. Dem entspricht es, daß das Metaphosphation $[\text{PO}_3]^-$ erheblich schwächer als das Dihydrophosphation $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ist, wie die Löslichkeiten der Salze ersehen lassen. Und so ist allgemein das einwertige Anion der Orthosäure an Stärke überlegen den gleichwertigen Anionen der Pyro- und Metasäuren, welche ja einen geringeren Sauerstoffgehalt besitzen.

Mit dem Metaphosphation PO_3^- bietet einen interessanten Vergleich das Nitration NO_3^- . Auch dieses ist als das Anion einer Metasalpetersäure aufzufassen, deren maximalwertige Orthosäure H_3NO_4 sein würde. Die Nichtexistenzfähigkeit dieser Säure erklärt sich jedenfalls daraus, daß ihr primäres Ion $[\text{H}_2\text{NO}_4]^-$ von übermässiger Stärke sein würde, denn es müßte nach dem eben Gesagten die Elektroaffinität des schon sehr starken NO_3^- -Ions ebenso übertreffen, wie $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ dem Ion PO_3^- überlegen ist. Einem solchen übergroßen Vorrat an freier arbeitsfähiger Energie entspricht eine sehr geringe Stabilität, d. h. die Natur beugt dem Zustandekommen solcher Verbindungen hier durch Dehydratisierung vor, ganz ähnlich wie dies oben (S. 462) bereits auf anderem Gebiete zu Tage trat.

Die erwähnte maximale Wertigkeit der Sauerstoffsäuren eines Elementes, welche mit der Wertigkeit des Elementes identisch zu sein scheint, ist in letzterer vorläufig zwar nur formal begründet, doch erscheint sie auch so schon als ein willkommener Ersatz der gekünstelten valenztheoretischen Konstitutionsformeln. Für deren Konstruktion hat man z. B. im Interesse der Chlorsäure HClO_3 das Chlor siebenwertig angenommen und ähnliche Wertigkeitshypothesen ad hoc für jedes Element und seine verschiedenen Verbindungsstufen gemacht.

Es zeigen sich also bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln für die Sauerstoffsäuren dieselben Schwierigkeiten, wie bei den Molekularverbindungen. Nur für die komplexen Cyanide kann wegen der Fähigkeit der Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sich ringförmig zu verketten, die Anzahl der unkontrollierbaren Strukturbilder beliebig vermehrt werden. Es sind aber viele Doppelchloride den Doppelcyaniden in ihrer Zusammensetzung und in ihrem ganzen Verhalten analog. Hier fehlt jede Möglichkeit, ähnliche Formeln zu konstruieren, wenn man nicht willkürliche Annahmen über die Valenzen des Chlors macht. REMSEN¹ hat die Struktur solcher Doppelchloride dadurch gedeutet, daß er die Existenz zweiwertiger Doppelatome des Chlors annahm, ohne bestimmte Ansichten darüber auszusprechen, wie die Atome im Doppelatom gebunden seien. Nimmt man hierfür ebenso wie in den Sauerstoffverbindungen des Chlors dieses als mehrwertig an, so bleibt die Frage, weshalb die Mehrwertigkeit sich nur gegen Metalloide, nie gegen Metalle oder elektrische Ladungen geltend macht. Die konstante Einwertigkeit des Chlors gegen Metalle und gegen die elektrische Ladung steht mit der Einwertigkeit aller Chlorsauerstoffanionen im besten Einklang, wenn man annimmt, daß in ihnen die Sauerstoffatome an die einwertigen Chlorionen in ähnlicher, wenn auch festerer Weise gebunden seien, wie die Wassermolekeln in den Hydraten.

Für die Anzahl der neutralen Molekeln, welche sich an andere oder an Ionen anlagern, scheint ein Zusammenhang mit den Valenzen der Atome gar nicht zu bestehen. Die Atomvalenzen wird man am sichersten bestimmen können aus der Anzahl der elektrischen Ladungen, die sie aufzunehmen im stande sind. Danach müßten die Halogene immer einwertig, der Schwefel immer zweiwertig sein. Indessen ist zu beachten, daß nach solchen Vorstellungen wohl die Variabilität der Valenzen eingeschränkt zu sein scheint, daß aber auch durch sie nicht ermöglicht wird, jedem Atom eine konstante Valenz zuzuschreiben. Quecksilber ist allerdings in den Merkuris- wie in den Merkurosälen zweiwertig; aber die Ferro- und die Ferriionen sind einatomig, und es muß deshalb das Eisen zwei- und dreiwertig sein. Ähnliches gilt für Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer, Gold, Platin.

¹ *Amer. Chem. Journ.* (1889) 11, 291.

4. Hydrate.

Außer den salzartigen Neutralteilen haben wir im Vorhergehenden einfache kennen gelernt, welche letztere sich je nach ihrem positiven oder negativen Charakter nur zur Verstärkung von Kationen oder von Anionen eignen, während die ersteren, wie gezeigt, sowohl komplexe Kationen wie Anionen zu bilden vermögen. In diese erstere Kategorie gehört nun noch ein Neutralteil, der wegen seiner allgemeinen Bedeutung eine besondere Behandlung verdient, nämlich das Wasser.

Man erkennt sofort, daß das Wasser ein besonders geeigneter Stoff ist, um die Rolle eines Neutralteiles zu übernehmen, da es aus den zwei schwachen Ionen H^+ und OH^- besteht. Und in der That würde es nach den obigen Betrachtungen im höchsten Grade wunderbar sein, wenn das Wasser nicht besonders häufig als Neutralteil komplexer Ionen, also in Gestalt von Hydrationen aufträte.

Einen ersten Beleg für die Existenz solcher hydratisierter Ionen können die Betrachtungen von Wanderungsgeschwindigkeiten gewisser Ionen bilden. So ist neuerdings von EULER¹ und schon früher von BREDIG² die Erfahrung, daß Cl, Br, J als Ionen gleich schnell wandern, während die neutralen Molekeln mit sehr verschiedener Geschwindigkeit diffundieren, sehr plausibel in dem Sinne gedeutet worden, daß die verschiedenen Ionen mit soviel H_2O vereinigt seien, daß hier die individuelle, für die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebende Masse des Halogens nicht mehr zur Geltung kommt. Wenn man bedenkt, daß nach den Arbeiten OSTWALD's und BREDIG's³ die Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen eine ausgeprägte Funktion der Zahl und Masse ihrer Atome ist, so liegt es nahe, diese Beziehung auch für die scheinbar einfachen, elementaren Ionen als gültig anzunehmen. Danach wäre z. B. zu erwarten, daß die Reihenfolge der zunehmenden Atomgewichte Lithium, Natrium, Kalium auch die Reihenfolge der abnehmenden Wanderungsgeschwindigkeiten sei; es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall: das schwerste Atom Kalium wandert trotz seines ebenfalls größten Atomvolumens am schnellsten, das Lithium

¹ *Wied. Ann.* (1897) 63, 273. Schon früher wurden mehrfach Hydrationen angenommen, vergl. darüber OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chem.* (2. Aufl., Leipzig 1893) 2, 1, 801.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 13, 262.

³ Ebendasselbst 13, 191—288.

am langsamsten. Nimmt man als Grund dafür eine Hydratation der Ionen an, so müßte das Lithium erheblich stärker als Natrium, und dieses als Kalium hydratisiert sein. Eine solche Verschiedenheit des Hydratationsgrades müßte ihrerseits nach den obigen Entwicklungen mit der verschiedenen Stärke der Ionen in Zusammenhang stehen, indem das schwächste Ion das größte Additionsvermögen (= Bestreben, sich zu verstärken) besitzen wird. In der That ist das Lithium ein schwächeres Ion als Natrium, und das Kalium stärker als beide, was sich ohne Belege im einzelnen schon aus ihrem gesamten chemischen Verhalten bestätigt. Es darf nun nicht umgekehrt geschlossen werden, daß alle schwachen Ionen hydrationsfähig sind; dies geht bereits daraus hervor, daß die schwachen Ionen H^+ und OH^- — nach ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit zu schließen — nicht hydratisiert sind, so daß wir jedenfalls die Hydrationsfähigkeit als eine individuelle Eigenschaft der stofflichen Natur der Ionen zu betrachten haben.

Viel augenfälliger als in den Wanderungsgeschwindigkeiten tritt uns aber die Wasseradditionsfähigkeit der Ionen in der Existenz fester Salzhydrate entgegen. Allerdings ist ein Salzhydrat nicht in dem Sinne aufzufassen, daß seine Zusammensetzung quantitativ diejenige seiner Ionen darstellt; denn es ist bekannt, daß aus ein und derselben Lösung bei identischen äußeren Bedingungen (Temperatur etc.) verschiedene Hydrate sich abscheiden können, während vor der Abscheidung die Ionen in der Lösung sicher in einem eindeutig bestimmten (Hydrations-) Zustand vorhanden sind. Es ist deshalb sehr wohl möglich, daß sich auch aus hydratisierten Ionen ein anhydriertes Salz abscheidet, so daß die Abwesenheit von Krystallwasser nicht gegen die Existenz von Ionenhydraten spricht. Dagegen erscheint die Existenz von hydratischen Krystallen als ein Beleg für die Existenz hydratisierter Ionen.

Da das Wasser einen völlig neutralen Charakter besitzt, so kann es, wie alle salzartigen dissoziationsfähigen Neutralteile, sich ebensowohl an Anionen wie an Kationen addieren, um mit ihnen komplexe Hydrationen zu bilden. Da, wie oben gezeigt, die Tendenz der Einzelionen zur Komplexbildung mit ihrer Schwäche steigt, so würden wir bei den Salzen schwacher Ionen in besonderem Maße Hydratisierung und demnach das Vorhandensein von Krystallwasser zu suchen haben. Letzteres wird nun in ausgedehntem Maße durch die Erfahrung bestätigt.

Während nämlich von den Kationen die starken Alkalien vorwiegend anhydrische Salze bilden, zeigen die schwächeren alkalischen Erden schon ein ausgeprägtes Bestreben zur Krystallwasserbindung, indem die überwiegende Mehrzahl ihrer Salze hydratisch ist; bei den noch schwächeren dreiwertigen Metallen, wie Aluminium, Ferri, Chromi etc., ist der Reichtum ihrer Salze an Krystallwasser bekannt, und es ist bemerkenswert, daß auch häufig die Salze der höheren Wertigkeitsstufe¹ eines Metalles mehr Krystallwasser enthalten, als die der niedrigeren (z. B. $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$). Analoges zeigt sich bei Betrachtung der Anionen. Auch hier disponieren die schwächeren in ihren Salzen mehr als die stärkeren zur Hydratbildung. So bildet das Natrium mit dem starken Anion NO_3^- kein Hydrat, mit dem weniger starken Cl^- ein wenigstens unterhalb -10° beständiges, mit $2\text{H}_2\text{O}$, mit Br^- und J^- -Hydrate, die auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, und mit SO_4^{--} ein bis $+33^\circ$ beständiges Hydrat von $10\text{H}_2\text{O}$.

Eine exaktere Beurteilung der Tendenz der Salze, Krystallwasser zu binden, als es die Existenzfähigkeit dieses oder jenes Hydrats ist, dürfte die Kenntnis ihrer Krystallwassertensionen² ermöglichen, die für einige Fälle von MÜLLER-ERZBACH,³ FROWEIN⁴ u. a. gemessen ist. Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial läßt sich aber wenig Vergleichbares beibringen. Die Beobachtung, daß das höchste ZnSO_4 -Hydrat einen höheren relativen Dampfdruck (0.68 bei 30°) als das CuSO_4 -Hydrat (0.36 bei 33°) besitzt,² ist eine der wenigen für unseren Zweck verwertbaren; sie spricht in der That im erwarteten Sinne dafür, daß das schwächere Kupfer das Hydratwasser fester hält, als das stärkere Zink.

Dem läßt sich noch eine Messung über die Dissoziationsspannung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ anreihen, welche den relativen Wasserdampfdruck zu 0.84 bei 32° 6 ergibt. Danach entläßt also das stärkste dieser Kationen, das Natrium, das Krystallwasser mit der größten Leichtigkeit. Dagegen ist die relative Wassertension des $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.55 bei 30°) kleiner, als die des Zinksulfats, trotzdem nach der Zersetzungsspannung Mg stärker als Zn ist. Die Benutz-

¹ Über den Zusammenhang von Wertigkeit und Stärke der Ionen vergl. S. 476.

² Vergl. das analoge oben (S. 483) bezüglich des NH_3 -Druckes Gesagte.

³ MÜLLER-ERZBACH, insbesondere *Zeitschr. phys. Chem.* (1896) 19, 135 und 21, 545.

⁴ Ebendasselbst (1887) 1, 5.

barkeit der Maximaltensionen für die Beurteilung der Wasserbindungstendenz wird jedoch bei Salzen, die verschiedene Hydrationsstufe besitzen, sowie überhaupt, beeinträchtigt durch die notwendig werdenden hypothetischen Annahmen darüber, welche der Hydrationsstufen, sowie welche Temperaturen vergleichbar sind.

Betrachtet man etwa die relativen Tensionen (r. D.) der Chloride von Calcium, Strontium, Baryum, über die ebenfalls Messungen der genannten Autoren vorliegen, so ergeben die Hydrate mit je $2\text{H}_2\text{O}$ und die mit je $6\text{H}_2\text{O}$ die zu erwartende Reihenfolge:

	r. D.		r. D.
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. .	0.05 (15°)	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	0.19 (15°)
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. .	—	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	0.26 (15°)
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. .	0.19 (18°)	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	—

indem vom Baryum zum Calcium die Stärke und die relative Tension abnimmt, also die Wasserbindungstendenz wächst. Würde man jedoch die höchsten bekannten Hydrate vergleichen, so fiel das Baryumchlorid mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus der Reihe der 6fachen Hydrate; die Reihe würde aber zweifellos wiederhergestellt werden¹ für ein bisher unbekanntes Hydrat $\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, so daß man hiernach schließen könnte, daß für die Elemente einer natürlichen Gruppe gleichzahlige Hydrate analoger Salze vergleichbar seien.

Im allgemeinen erlaubt also auch die Existenz oder Nichtexistenz von Salzhydraten einen wenigstens qualitativen Schluß auf die geringere oder grössere Elektroaffinität der Anionen und Kationen. Wendet man nun die bisher gefundenen Kriterien für die Elektroaffinität auf den Ionenbildner NH_4 , das Ammonium, an, so ergibt sich übereinstimmend, daß dasselbe als ein Ion von der (ungefähren) grossen Stärke des Kaliums zu betrachten ist. Löslichkeiten und Dissoziationsgrade der Ammonium- und Kaliumsalze zeigen keine nennenswerten Unterschiede, ja auffallende Ähnlichkeiten, der Mangel an Fähigkeit zur Bildung komplexer Kationen und insbesondere von Hydraten ist ebenfalls bei K und NH_4 übereinstimmend, so daß über die Stärke des NH_4 kein Zweifel bestehen kann. Damit scheint im Widerspruch zu sein die geringe Ionenkonzentration der Ammoniaklösungen, welche das Ammoniumhydroxyd als eine sehr schwache Base charakterisieren. Dies ist jedoch nur scheinbar, weil nämlich

¹ In der Regel, aber nicht ausnahmslos ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) zeigen die höheren Hydrate eines Salzes einen höheren Dampfdruck, vergl. VAN'T HOFF, *Vorlesungen* 1, 61 (Braunsch. 1898).

Ammoniaklösungen die Hauptmenge des Ammoniaks nicht in Form von NH_4OH , sondern von NH_3 enthalten dürften, und deshalb auch bei vollständiger Ionenspaltung des NH_4OH die Konzentration der NH_4^+ -Ionen nur klein sein kann. Diese schon früher von KÜSTER und von HANTZSCH¹ geäußerte Annahme gedenken wir demnächst an anderem Orte durch entsprechende Messungen zu belegen.

Es dürfte hier am Platze sein, noch kurz auf das Verhältnis der Anschauungen von WERNER über die Konstitution der Ammoniakverbindungen zu den dargelegten unsrigen einzugehen.

WERNER hat gezeigt, daß sich Ammoniakverbindungen und Hydrate einheitlich auffassen lassen, und daß ihre Bildung in nahem Zusammenhange mit der Dissoziations- und Ionenbildungsfähigkeit steht. Unsere Ausführungen zeigen darüber hinaus, daß diese Körperklasse zu derjenigen der komplexen Verbindungen gehört. Der wesentliche Unterschied zwischen Hydraten und Ammoniakaten, den wir weiter erkannt haben, ist der, daß sich das NH_3 infolge seines einheitlich positiven und positivierenden Charakters nur an Kationen anzulagern vermag, während das indifferente H_2O sich ebensowohl an Anionen wie Kationen addieren kann. Es ist danach einleuchtend, daß die Hydrate der aus Kation + Anion bestehenden Salze eine erheblich größere Mannigfaltigkeit zeigen müssen, als die Ammoniakate, zumal es wegen der viel größeren Zahl schwacher (additionsgeneigter) Anionen gegenüber den Kationen sehr viel mehr Hydrate geben wird, bei denen die Wasseraddition auf Rechnung des Anions kommt. Es ist nach dieser Auffassung bereits vorauszusehen, daß in der viel kleineren Gruppe der Salze mit schwachen NH_3 -additionsfähigen Kationen sich leichter gewisse Regelmäßigkeiten für ihre Konstitution ergeben werden, als dies für den Aufbau der komplexen Verbindungen im allgemeinen möglich ist.

Es ist zu erhoffen, daß auf Grund der entwickelten Anschauungen über das Wesen der Komplexität sich in der Folge für die Systematik aller komplexen Verbindungen einheitliche Gesichtspunkte ergeben werden, welche ihre verschiedenartigen Typen formal ebenso zu beherrschen ermöglichen, wie es die WERNER'sche Auffassung für eine Reihe von Ammoniakaten leistet. Die inneren Gründe, welche der bisher wesentlich formalen WERNER'schen Systematik

¹ HANTZSCH und DAVIDSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) 31, 1616; siehe auch Dissertation DAVIDSON (Würzburg 1898), Seite 59 ff.

noch mangeln, dürften ebenfalls von einer Weiterentwicklung unserer Anschauungen zu erwarten sein, welche die von WERNER behandelten Verbindungen als ein kleines Gebiet im großen Bereiche der komplexen Verbindungen in sich schliessen.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich, von wie großer Bedeutung für die Charakteristik der anorganischen Elemente ihre Fähigkeit ist, elektrische Ladungen aufzunehmen, und wie die Unterschiede in dieser Fähigkeit ihre wechselnde Neigung erklären und voraussehen lassen, Molekularverbindungen zu bilden. Es dürfte jedenfalls als ein Vorzug dieser Betrachtungsweise gelten, daß sie ermöglicht, das ungeheure Gebiet der Molekularverbindungen systematisch zu behandeln, und namentlich in Zusammenhang zu bringen mit den übrigen charakteristischen Eigenschaften der chemischen Elemente.

Die typische Fähigkeit der anorganischen Verbindungen, im Gegensatz zu den organischen, Ionen zu bilden, bedingt offenbar alle charakteristischen Unterschiede zwischen diesen beiden Gebieten der Chemie. Als solche ist vor allem der ungeheure Geschwindigkeitsunterschied im Verlaufe anorganischer und organischer Reaktionen hervorzuheben. Es braucht hier nur auf die Geschwindigkeitsunterschiede der scheinbar vollständig analogen Salzbildung und Esterbildung hingewiesen zu werden, um daran zu erinnern, daß alle Reaktionen, in denen meßbare Ionenmengen ins Spiel kommen, mit meist unmeßbar großen Geschwindigkeiten verlaufen. Es ist hiernach sehr wohl denkbar, daß überhaupt jede Reaktionsfähigkeit an die Möglichkeit einer Ionenbildung gebunden ist, und die große Langsamkeit der organischen Reaktionen nur darauf beruht, daß ihre elektrolytische Dissoziationsfähigkeit eine äußerst geringe ist. Es giebt in der That auch von beiden Seiten her Übergangsfälle, so bei anorganischen Reaktionen solche zwischen relativ schwachen Ionenbildnern ($\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$), bei organischen zwischen relativ starken Ionenbildnern, wie die oben (S. 470. 471) besprochenen Alkylhaloide und die von HANTZSCH¹ entdeckten interessanten Isomerisationsfälle, z. B. des dissoziierten Isonitroäthans in undissoziiertes Nitroäthan.

Während in diesen Fällen die Möglichkeit der Ionenbildung die leichte Umlagerung der Isomeren bedingt, ist umgekehrt die schein-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1899) 32, 575.

bar unbegrenzte Beständigkeit anderer Isomeren nur dadurch zu erklären, daß dort die Möglichkeit der Ionenbildung verschwindend klein ist. Da die verschiedenen Isomeren sich durch ihren Inhalt an freier Energie unterscheiden, so sollte nur dasjenige mit dem geringeren Energieinhalt beständig sein, und die anderen sich von selbst in dieses umlagern.

Daß trotzdem Isomere neben einander beständig erscheinen, ist nur so zu deuten, daß ihre Umwandlungsgeschwindigkeit — wegen verschwindender Möglichkeit zur Ionenbildung — ebenfalls verschwindend gering ist. Andererseits ist das fast vollständige Fehlen von Isomeren bei anorganischen Verbindungen dadurch notwendig, daß die labile Modifikation Ionen bildet und diese mit der großen Geschwindigkeit der Ionenreaktionen zur stabilen Modifikation zusammentreten. Schon die notwendige größere Löslichkeit der labilen Modifikation, und damit ihrer Ionen, bedingt, daß die Umwandlung nur in der Richtung zur stabilen Modifikation als derjenigen von geringerer Löslichkeit erfolgt.

Wegen der mangelnden Elektroaffinität der organischen Verbindungen und der hierdurch ermöglichten großen Mannigfaltigkeit der Isomeren konnte eine befriedigende Systematik der organischen Verbindungen allein auf Grund der Valenz- und Strukturtheorie geschaffen werden, während diese Theorien für die anorganische Systematik so gut wie vollständig versagen. Diese Systematik läßt sich jedoch gerade auf Grund der nach dem Obigen so charakteristischen Größe der Elektroaffinität in weitem Umfange erreichen. Die Grundanschauungen liegen ja bereits in der ersten chemischen Systematik, der elektrochemischen Theorie von **BERZELIUS**, deren Durchführung aber an dem Mangel quantitativer Kenntnis der maßgebenden Faktoren scheiterte.

Da nun die neuere Entwicklung der physikalischen Chemie zu einem Teil bereits diese quantitative Kenntnis von Haftintensität und chemischer Affinität geliefert, und die oben nachgewiesenen Beziehungen derselben zu anderen physikalischen Eigenschaften die Möglichkeit zeigen, vollständigere Kenntnisse zu erlangen, scheint es lohnend, eine neue Systematik auf dieser Grundlage zu versuchen.

Das periodische System der Elemente wird sich, wie schon oft, so auch hier, als zweckmäßiger Führer im Gebiet der Elemente erweisen.

Betrachten wir nämlich die Horizontalreihen des Systems, so finden wir in jeder von ihnen eine Abnahme der Affinität zur

positiven Ionenladung. Das Lithium besitzt als Alkalimetall eine zwar nicht gemessene, aber nach allen übrigen Verhältnissen sehr erhebliche Tendenz zur Aufnahme positiver Ladung. Weit kleiner ist dieselbe Tendenz beim Beryllium, dessen Salze schon teilweise hydrolytisch gespalten sind.¹ Beim Bor ist der positive Charakter schon so schwach, daß z. B. das Trichlorid vollkommen hydrolytisch zersetzt wird. Parallel dieser Abnahme an Haftintensität der positiven Ladung geht hier, wie stets, eine Zunahme der Affinität zur negativen Ladung. Bor als solches ist zwar in Form von Anionen in Lösung nicht bekannt, wohl aber zeigt es eine, wenn auch kleine Aufnahmefähigkeit für die negative Ladung, wenn diese Fähigkeit durch Sauerstoff (siehe S. 486) wie in der Borsäure verstärkt wird. Es folgen nun im Kohlenstoff und Stickstoff zwei Elemente, deren wachsende Affinität zur negativen Ladung sich in zunehmender Stärke ihrer Sauerstoffanionen ausspricht. Auch ist die Ersetzbarkeit eines Teiles oder aller Wasserstoffatome durch starkpositive Metalle wie die Alkalien im NH_3 weit leichter als im CH_4 , ein Beweis dafür, daß der Stickstoff bereits einen negativeren Charakter als der Kohlenstoff besitzt. Vielleicht ist das indifferente Verhalten, d. h. die Abneigung gegen jegliche Ionenladung des letzteren darauf zurückzuführen, daß er wegen seiner mittleren Stellung keine der beiden Ladungen bevorzugt.² Sauerstoff und Fluor sind Elemente von ausgesprochener Elektronegativität, die beim Fluor ihren Gipfel erreicht, während die Aufnahmefähigkeit für positive Ladungen verschwunden ist. In den tieferen Horizontalreihen findet sich eine ganz analoge Abstufung der Eigenschaften, wobei aber doch Unterschiede sich einstellen, welche aus dem Gang der Elektroaffinität in den Vertikalreihen resultieren. In diesen nämlich findet sich eine Zunahme des positiven Charakters bei

¹ LEBEAU, *Compt. rend.* (1898) 126, 1272 (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 570 Ref.).

² Es ist bemerkenswert, daß offenbar der Kohlenstoff durch Verbindung mit Elementen von ausgesprochener Elektroaffinität Radikale der entsprechenden Elektroaffinität zu bilden im stande ist. So erzeugt die Anhäufung von H-Atomen positivierende, die von O-Atomen negativierende Radikale. Der negative Charakter der Phenylgruppe und der ungesättigten Radikale (HENRICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1899] 32, 668) spricht dafür, daß Kohlenstoff allein größere — -Elektroaffinität besitzt, die jedoch durch den positivierenden Einfluß des Wasserstoffes in den gesättigten Radikalen überwogen wird. Als negatives Element fungiert der Kohlenstoff ja auch in den Karbiden. Eine mittlere Anzahl von Wasserstoffatomen giebt dem Kohlenstoff das charakteristische neutrale Gepräge.

steigendem Atomgewicht in den Reihen Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; C, Si, Ti, Zr; N, P, As, Sb; O, S, Se, Te; F, Cl, Br, J. Besonders bei der letzteren Gruppe ist die Abnahme der Negativität aus den Messungen der Haftintensität deutlich zu erkennen, während für die vorhergehenden Gruppen solche direkte Messungen noch fehlen, jedoch durch die Betrachtung der Löslichkeiten, der Stärke ihrer Säuren und des gesamten chemischen Verhaltens vollgültig ersetzt werden.

Die Zunahme der Positivität in diesen vertikalen Hauptreihen bedingt, daß im allgemeinen in den Horizontalreihen sich die Neutralitätsgrenze der beiden (+ und –) Elektroaffinitäten gegen die erste Horizontalreihe nach rechts verschiebt. Indessen tritt in den vertikalen Nebenreihen Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg umgekehrt eine deutliche Abnahme der Positivität bei steigendem Atomgewicht zu Tage, die aber gegen die vorerwähnte Regel wenig ins Gewicht fällt.

Da also die Neutralitätsgrenze, oder das Bereich der Kationen oder Anionen bildenden Elemente in der ersten Horizontalreihe in der Mitte liegt, in den tieferen nach rechts vorrückt, so ergibt sich ein Überwiegen an Zahl der elementaren Kationen gegen die elementaren Anionen, und es sind z. B. die Elemente der untersten Horizontalreihe durchweg von metallischem Charakter, d. h. im stande, selbständig oder in Verbindung mit anderen Elementen als Kationen zu fungieren.

Es ist nun auffällig und bemerkenswert, daß auch in Bezug auf Stärke die elementaren Kationen; den elementaren Anionen überlegen zu sein scheinen. Denn während z. B. die Alkalimetalle im stande sind, selbst mit den schwächsten Anionen Salze von hoher Ionenlöslichkeit zu bilden, giebt es unter den elementaren Anionen keines, welches mit fast allen, nämlich auch den schwächsten Kationen starke Elektrolyte bildet, indem die stärksten elementaren Anionen, Fluor und Chlor, eine große Reihe schwer löslicher oder wenig dissoziierter Salze bilden, was auch mit der Größe der Zersetzungsspannungen im Einklang steht.

Diese Thatsache läßt sich vielleicht in der Weise deuten, daß die Atomaffinität der elementaren Kationen viel geringer anzuschlagen ist, als die der Anionen, was sich darin ausspricht, daß die Metalle, wie bekannt, einatomige Molekeln bilden, während die metalloiden Molekeln durchweg mehratomig sind. Bei der Bildung von Anionen muß daher der Ladungsaufnahme die Spaltung der Molekel

vorhergehen, bei der Bildung der Kationen dagegen ist kein Energieaufwand nötig, um die Molekel ladungsbereit zu machen.

Die Chemie der zusammengesetzten Ionen wird sich entsprechend den oben dargelegten Beziehungen in die Systematik der Elementarionen einordnen. Um diese letztere vollständig zu erreichen, bedarf es einer genauen Durchmusterung des schon vorhandenen Materiales in Bezug auf die Haftintensitäten, Löslichkeiten, Komplex- und Hydratbildungen, und der Ausfüllung der mannigfachen, noch vorhandenen Lücken.

Schon nach dem bisher vorliegenden Material darf man hierbei interessante und wichtige Aufschlüsse über den Wirkungsgrad der verschiedenen Neutralteile erwarten, die sich den verschiedenen elementaren Ionen zu addieren vermögen.

Eine spezielle Ausführung dieser Aufgaben soll den Gegenstand einer ausführlichen Darstellung bilden.

Breslau und Braunschweig.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1899.



Berichtigungen.

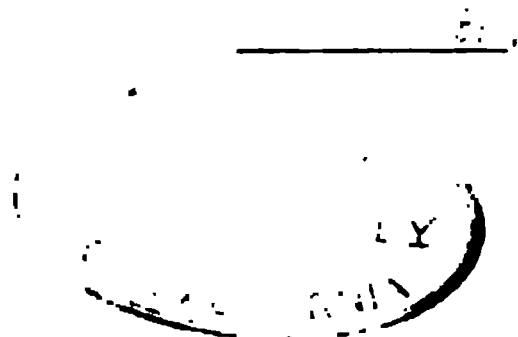
Band 20, Heft 1.

- S. 62 Z. 8 v. u. lies $\text{Pt}(\text{SeAc}_2)_2\text{Cl}_2$ statt $\text{Pt}(\text{SeAc}_2)_2\text{Cl}_2\text{O}$.
S. 64 Z. 20 v. u. lies Löndahl statt Lindahl.
S. 64 Z. 20 v. u. lies 27 statt 27.
S. 65 Z. 18 v. o. lies $\text{PtSeAc}_2\text{SAc}_2\text{Cl}_2$ statt PtSeAc_2 , SeAc_2Cl_2 .
S. 66 Z. 10 v. o. lies **Kullgren** statt **Kullyren**.
S. 66 Z. 11 v. o. lies till statt tin.
S. 68 Z. 20 v. u. lies **Thalénit** statt **Tholénit**.
S. 68 Z. 12 v. u. lies **Forsling** statt **Jorsling**.
S. 68 Z. 12 v. u. lies till statt tin.
S. 69 Z. 9 v. o. lies **Långban** statt **Längban**.
S. 69 Z. 10 v. o. lies Förhandl statt Förkandl.
S. 69 Z. 12 v. o. lies MnO , MgO statt MnO.MgO .
S. 69 Z. 2 v. u. lies **Sala** statt **Salk**.
S. 70 Z. 1 v. o. lies **Petrén** statt **Petrin**.
S. 70 Z. 7 v. o. lies Dalarne statt Dolarne.
S. 70 Z. 8 v. o. lies Ransätit statt Ransälit.
S. 70 Z. 12 v. o. lies Hügboom statt Hoyboom.
S. 70 Z. 12 v. u. lies Holmquist statt Holmspisc.

Palmaer.

Band 20, Heft 3.

- S. 238 Z. 11 v. o. lies — ein Gemenge von Antimontetraoxyd und —
statt — ein Gemenge von Antimontrioxyd und —.





RETURN **CHEMISTRY LIBRARY**
TO → 100 Hildebrand Hall

642-3753

LOAN PERIOD 1

2

3

7 DAYS

4

ONE

5

DAY

6

USE

BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY

FORM NO. DD5, 3m, 12/80

BERKELEY, CA 94720

81

-128


QD1

Z37

V.20

Chemistry

U.C. BERKELEY LIBRARIES



036236341

